

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des sciences appliquées
Département de génie chimique

Production de carbone par pyrolyse du méthane dans un plasma thermique

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées
Spécialité : génie chimique

Emmanuel Bergeron

Sommaire

Le noir de carbone est un nom générique donné à une vaste gamme de produits ayant en commun d'être composés de carbone solide. Les variétés se distinguent entre elles par leurs caractéristiques telles la surface spécifique, la structure, la taille des particules etc... Les procédés classiques de production de noir de carbone utilisent la combustion afin de générer l'énergie nécessaire à la décomposition thermique des hydrocarbures produisant le carbone solide. L'utilisation de la combustion amène évidemment des problèmes environnementaux en produisant des CO, CO₂ et NO_x en plus de mener à de faible rendement et à des hétérogénéité dans la conformation des particules. A l'opposé, la pyrolyse du méthane par plasma thermique offre l'avantage d'utiliser une matière première peu dispendieuse, disponible sans former de composé polluant. Elle permet également de produire des particules ayant des propriétés que ne peuvent former les procédés classiques.

Selon l'étude thermodynamique, il apparaît que le carbone est le produit majoritaire formé pour un système C - H - Ar jusqu'à 2500 K. Ainsi, il est théoriquement possible d'atteindre un rendement de 100 % en carbone si le temps de résidence dans le réacteur est suffisamment long. Pour cette plage de température, l'autre composé d'importance est l'acétylène (éthyne). L'étude cinétique indique qu'à plus de 1800 K le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de moins d'une seconde.

Les travaux faits au laboratoire du Centre de Recherche en Technologies des Plasmas (CRTP), ont permis d'atteindre un rendement de décomposition de près de 100 % et un rendement en noir de carbone de 55 % à 60 kW. Le reste du méthane ne se décomposant pas plus loin que l'éthyne. Ce rendement est attribuable à un temps de résidence trop court pour la température atteinte et une faible qualité des transferts due à un régime d'écoulement laminaire. Les particules sont formées selon deux morphologies différentes, soit des sphères et des plaquettes. La taille des particules joue entre 20 et 80 nm selon les conditions d'opération. La surface spécifique peut aller jusqu'à 250 m²/g. Ces propriétés peuvent être atteintes en modifiant le débit d'alimentation et le mode d'injection du méthane. Il serait possible d'augmenter le rendement de la réaction en modifiant la géométrie du réacteur. En réduisant son diamètre tout en gardant le volume constant, il serait possible d'augmenter la turbulence de l'écoulement et donc la qualité, des transferts. De plus en ajoutant des couches d'isolation multiples, il serait possible de laisser tomber le refroidissement de certaines parties du réacteur et ainsi former une zone plus chaude dans la chambre de réaction favorisant la production du carbone.

La liberté ce n'est pas de trouver l'Amérique,
mais d'oser quitter l'Espagne.

Sherbrooke, 29 octobre 1997

Je tiens d'abord à remercier les professeurs Gervais Soucy et Pierre Proulx ainsi que le CTGN sans qui ce projet n'aurait pu exister. Leur soutien technique et financier a été grandement apprécié tout au long du projet.

Je voudrais aussi souligner la participation remarquable de Serge Gagnon, Marc Couture et Alain Lévesque.

Je m'en voudrais de passer sous silence la collaboration précieuse de Martin Lavoie. Son amitié comme ses qualités de scientifique m'ont permis de traverser bien des moments sombres au laboratoire.

Aussi je salue les gens du département, étudiants et autres, qui ont contribué à créer une ambiance de travail des plus agréable.

Je voudrais remercier du fond du coeur la famille Larose, Nicole, Rodrigue, Pascal et Daphnée, pour toute la gentillesse qu'ils m'ont témoignée ces deux dernières années.

Remerciements aussi à Audrey pour le bonheur des années à venir.

Finalement je remercie de tout coeur ma famille, Monique, Serge et Martin, pour leur support financier, moral, physique, psychologique et autres (eh oui !) au cours de ma vie étudiante qui s'achève ici.

Bonne chance à ceux qui restent, moi je pars planter mes radis ailleurs...

Sincèrement,

Moi

P.S. Merci à Ian Thibault pour la douceur de l'Amaretto

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1. MÉTHODES DE PRODUCTION DU NOIR DE CARBONE	3
1.1 Matières premières	4
1.2 Classification des procédés classiques	5
1.3 Procédés de combustion incomplète	5
1.3.1 Procédé à flamme diffuse	5
1.3.2 Procédés à écoulement turbulent	7
1.4 Procédés de décomposition thermique	10
1.4.1 Procédé thermique	10
1.4.2 Procédé acétylène	11
1.5 Résumé des procédés classiques	12
1.6 Procédés par plasma	12
1.6.1 Électricité de France	13
1.6.2 Kvaerner	15
1.6.3 CNRS-IMP	16
1.6.4 CRTP	17
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	20
2. MÉCANISME DE PYROLYSE DU MÉTHANE	21
2.1 Formation d'éthane	22
2.2 Formation d'éthène	23
2.3 Formation d'éthyne et de propène	24
2.4 Formation de particules de carbone	25
2.4.1 Théorie de la condensation	26
2.4.2 Théorie de l'éthyne	27
2.4.3 Théorie des polyéthyènes	28
2.4.4 Théorie ionique	29
2.4.5 Théorie de la polyaromatisation	29
2.4.6 Critique des théories sur la formation de particules de carbone	31

2.5 Influence de l'hydrogène	32
2.6 Autocatalyse	34
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	37
 3. ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE	40
3.1 Thermodynamique	40
3.1.1 Méthode de calcul	41
3.1.2 Banques de données	43
3.1.3 Présence du carbone	46
3.1.4 Influence de l'hydrogène	52
3.2 Cinétique	52
3.2.1 Temps de stabilisation	54
3.2.2 Concentrations finales	60
3.2.3 Comparaison avec l'équilibre	61
3.3 Conclusion sur l'étude théorique	62
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	63
 4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	64
4.1 Résumé des essais préliminaires	64
4.1.1 Montage expérimental	64
4.1.2 Procédure expérimentale	65
4.1.3 Principaux résultats	66
4.1.4 Améliorations à envisager suite à la phase 1	71
4.2 Phase II : Essais quantitatifs	71
4.2.1 Montage expérimental	71
4.2.2 Méthodologie expérimentale	73
4.2.3 Choix des paramètres	75
4.3 Méthode d'analyse de l'effluent gazeux	78
4.3.1 Chromatographie : Principe de base	78
4.3.2 Appareillage utilisé	79

4.4 Effets des paramètres	80
4.4.1 Analyse énergétique	80
4.4.2 Analyse chimique	85
4.4.3 Analyse particulière	90
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	99
 5. CONCLUSION/RECOMMANDATIONS	 100
5.1 Conclusion	100
5.2 Recommandations	101
 Annexe 1 : Procédure de mesure de la surface spécifique	 104
Annexe 2 : Procédure de caractérisation des impuretés	106

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Schéma typique d'un procédé de production de noir de carbone	1
Figure 1.2 :	Représentation schématique du procédé fournaise	8
Figure 1.3 :	Représentation schématique du procédé développé par EDF	14
Figure 1.4 :	Chambre de réaction du procédé de Kvaerner	15
Figure 1.5 :	Schéma du montage pilote utilisé par le CNRS	16
Figure 1.6 :	Montage expérimental de la phase I du procédé développé au CRTP	18
Figure 3.1 :	Équilibre thermodynamique avec carbone solide : 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂ , 100 kPa	47
Figure 3.2 :	Équilibre thermodynamique sans carbone solide : 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂ , 100 kPa	48
Figure 3.3 :	Équilibre thermodynamique avec carbone solide : 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂ , 100 kPa	49
Figure 3.4 :	Équilibre thermodynamique sans carbone : solide 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂ , 100 kPa	50
Figure 3.5 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 2000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄	55
Figure 3.6 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 2000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂	55
Figure 3.7 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 3000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄	56
Figure 3.8 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 3000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂	56
Figure 3.9 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 4000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄	57
Figure 3.10 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 4000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂	57
Figure 3.11 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 5000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄	58
Figure 3.12 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 5000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂	58
Figure 3.13 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 6000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH ₄	59
Figure 3.14 :	Cinétique de la pyrolyse du méthane : 6000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH ₄ , 10 lpm H ₂	59
Figure 4.1 :	Échantillons de carbone formés par injection axiale (a) et radiale (b).	69

Figure 4.2 :	Montage expérimental de la phase II	73
Figure 4.3 :	Modules d'injection radiale : anti-tangentielle (a), standard (b) et tangentielle (c)	75
Figure 4.4 :	Sondes d'injection axiale : parapluie (a) et standard (b)	76
Figure 4.5 :	Répartition de l'énergie dans le système	81
Figure 4.6 :	Répartition de l'énergie dans le système d'eau de refroidissement	81
Figure 4.7 :	Comparaison des rendements en carbone	86
Figure 4.8 :	Micrographies au MET essai #9 (a), #10 (b), #18(c) et #3 (d)	91
Figure 4.9 :	Micrographies au MET injection axiale 20 slpm (a) et 50 slpm (b)	93
Figure 4.10 :	Surface spécifique en fonction du débit d'injection de méthane	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Résumé des procédés classiques de production de noir de carbone	12
Tableau 3.1 : Composés utilisés pour les simulations thermodynamiques du système Ar-C-H	43
Tableau 4.1 : Liste des essais retenus	77
Tableau 4.2 : Comparaison des résultats d'une expérience répétée	85
Tableau 4.3 : Analyse de l'effluent gazeux	88
Tableau 4.4 : Surface spécifique des particules prélevées dans le bac	95
Tableau 4.5 : Impuretés retrouvées dans le noir de carbone (ppm)	97

INTRODUCTION

Le noir de carbone est un nom générique donné à un vaste éventail de produits ayant comme point commun d'être composés de carbone solide. Les variétés se distinguent entre elles par leurs caractéristiques telles la surface spécifique, la structure des agrégats, la taille des particules etc...

De façon générale, les procédés classiques produisent le noir de carbone à partir de la combustion d'un hydrocarbure (combustible) libérant l'énergie nécessaire à la décomposition d'un autre hydrocarbure (source de carbone). La base du choix du combustible se limite essentiellement à l'aspect économique alors que la source de carbone est choisie en fonction de son ratio carbone/hydrogène (C/H). La présence d'oxygène, nécessaire à la combustion, rend impossible la récupération des produits secondaires de la décomposition tels que l'hydrogène et l'éthylène (acétylène).

Le marché du noir de carbone est présentement dans une phase de restructuration. La demande mondiale de noirs classiques est à la baisse alors que la production mondiale ne cesse d'augmenter. Par contre, le développement de nouvelles technologies de production, notamment par les plasmas thermiques, a permis de créer une nouvelle gamme de noirs ayant des propriétés particulières pouvant rejoindre un nombre élevé d'applications de pointe telles la protection contre les ultraviolets et les piles sèches, où les noirs classiques échouent. Il y a d'ailleurs émergence de nombreuses demandes de brevets sur ces nouvelles méthodes de production dont celles d'Électricité de France et de Kvaerner. La jeunesse de ces technologies couplée à certaines faiblesses qu'elles présentent laissent croire qu'il y a de la place pour la concurrence.

Les ressources de gaz naturel sont omniprésentes dans le monde, ce qui lui confère un avantage économique indéniable. Le problème lié au méthane est qu'il est relativement stable à haute température, rendant sa décomposition thermique plus difficile à basse température. C'est pour cette raison que les procédés classiques utilisent plutôt des huiles aromatiques. Par contre son traitement par procédé pyrolytique à haute température offre l'avantage de produire un bon rendement en carbone de même qu'une grande quantité d'hydrogène à faible coût. Et ce n'est pas

un secret que l'hydrogène est pressenti comme la source d'énergie du futur, notamment à cause de la propreté de sa combustion.

Le but du projet est donc de concevoir un procédé de pyrolyse du méthane en absence d'oxygène permettant la production de noir de carbone utilisant la technologie des plasmas thermiques inductifs à haute fréquence. Plus précisément, les objectifs sont d'arriver à identifier les conditions favorisant le rendement en carbone et de déterminer l'effet de différents paramètres d'opération sur les caractéristiques des particules produites. Il s'agit d'une première itération vers le développement d'un procédé d'intérêt industriel.

Le travail se sépare en deux étapes, d'abord une étude théorique de la thermodynamique et de la cinétique suivie par une étude expérimentale au laboratoire du CRTP. Ces étapes sont nécessaires pour donner une première connaissance des particularités du système.

1. MÉTHODES DE PRODUCTION DU NOIR DE CARBONE

Le but de cette section est de présenter les différentes méthodes classiques de fabrication du noir de carbone. Cela est fait dans l'optique de pouvoir comparer les procédés classiques au procédé par plasma développé dans le cadre des présentes recherches.

D'abord, une usine de noir de carbone contient typiquement six modules interreliés :

- 1) Entreposage des matières premières
- 2) Unité de production du noir de carbone
- 3) Équipement de séparation du noir de carbone des gaz d'échappement (offgas)
- 4) Unité finale de production (incluant une unité de classification des particules)
- 5) Entreposage du noir de carbone
- 6) Utilisation des gaz d'échappement

Le schéma qui suit représente ces six modules :

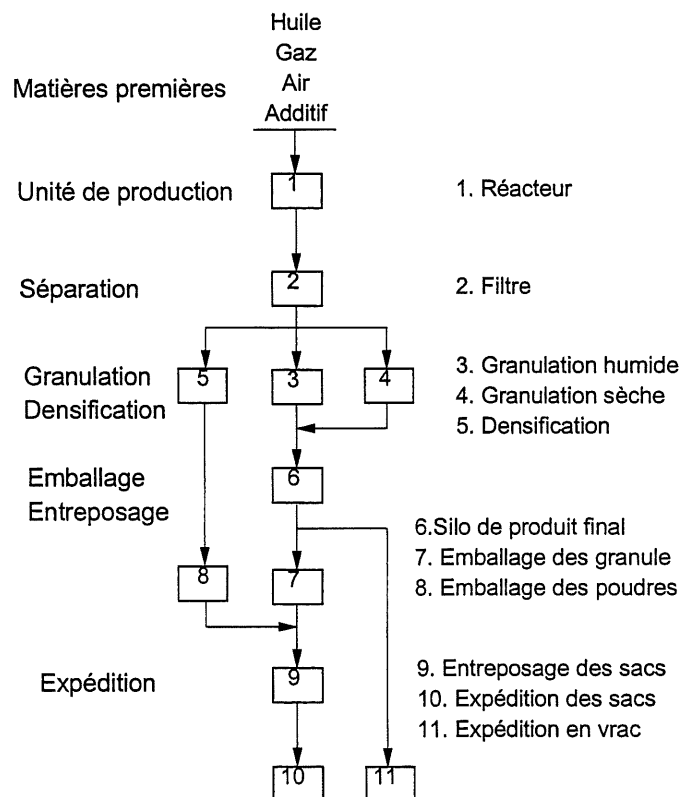


Figure 1.1 : Schéma typique d'un procédé de production de noir de carbone

Le noir de carbone vient de la décomposition d'hydrocarbures. Sous l'effet d'une énergie intense ces hydrocarbures se dissocient pour former, entre autres, du carbone élémentaire. Bien que tous les procédés présentés plus bas comprennent tous les modules illustrés à la figure 1.1, ils diffèrent dans le mode de production d'énergie de même que dans la nature et la stoechiométrie des réactifs introduits. Les procédés classiques utilisent la combustion comme source d'énergie. En réagissant avec l'oxygène, le carburant libère l'énergie nécessaire à la décomposition des hydrocarbures. Les nouveaux procédés quant à eux, utilisent l'électricité comme source d'énergie transférée via un gaz partiellement ionisé, appelé plasma thermique. Ces procédés seront présentés plus loin dans le chapitre.

1.1 Matières premières

Les matières premières utilisées consistent essentiellement en des hydrocarbures. Le noir de carbone est produit à partir de la dissociation de ces hydrocarbures en phase gazeuse. Il faut donc que les hydrocarbures choisis puissent être entièrement vaporisés aux conditions d'opération. Le gaz naturel est largement utilisé à cause de sa disponibilité et de son prix. Des huiles ayant un haut contenu en hydrocarbures aromatiques sont également utilisées. La forme des hydrocarbures aromatiques leur confère un excellent rendement à cause du ratio C/H supérieur. Certains procédés, comme le procédé fournaise, requièrent deux types de matières premières : un combustible et une source de carbone. La frontière entre les deux n'est pas clairement définie. Il arrive même qu'un composé serve à la fois de combustible et de source de carbone, comme dans le procédé lampe ou le procédé éthyne.

Pour les procédés de combustion incomplète, on doit ajouter l'oxygène au nombre des réactifs. La part de chacun de ces composés dans le mélange réactionnel est en relation directe avec les caractéristiques du noir produit de même qu'avec le rendement économique du procédé. Généralement, le gaz naturel est le combustible utilisé alors que la source de carbone est une huile qui contient des hydrocarbures aromatiques. La matière première utilisée a un impact direct sur les caractéristiques du noir formé selon sa nature et donc ses températures de vaporisation et

de dissociation, mais également selon sa nature et la quantité de ses impuretés (oxygène, soufre, azote, alcalins, alcalino-terreux et métaux lourds).

1.2 Classification des procédés classiques

Les procédés de production du noir de carbone peuvent être séparés en deux familles :

- 1) Les procédés de combustion incomplète
- 2) Les procédés de décomposition thermique

Les premiers, qu'on pourrait appeler également procédés de décomposition thermo-oxidants, sont de loin les plus utilisés avec environ 98% de la production mondiale selon Donnet et coll. (1993). Les seconds, les procédés fonctionnant sur la base de la décomposition thermique en absence d'oxygène, regroupent des procédés de second plan.

1.3 Procédés de combustion incomplète

Les procédés thermo-oxidants (combustion incomplète) peuvent être à leur tour séparés en deux catégories :

- 1) Procédés à flamme diffuse
- 2) Procédés à écoulement turbulent

1.3.1 Procédés à flamme diffuse

Comme le nom l'indique, la source d'énergie utilisée pour les procédés à flamme diffuse est une flamme. Le principe de base est le suivant. Dans la région externe de la flamme, l'oxygène est présent en excès, ce qui permet aux hydrocarbures de brûler complètement. Ce faisant, de la chaleur est produite et une partie de celle-ci est transmise à la partie centrale de l'écoulement.

Comme le taux de diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la flamme n'est pas suffisamment élevé pour qu'il y ait une combustion complète, le carburant est plutôt chauffé à l'intérieur de celle-ci. Il y a donc formation de noir de carbone (et d'autres sous-produits) par décomposition et reformation du carburant dans la partie centrale de la flamme. Normalement ces produits se dirigent vers l'enveloppe externe pour y être brûlés en présence d'oxygène. Par contre, si on introduit un objet froid au centre de la flamme, on fera baisser la température et ainsi le carbone ne brûlera pas mais sera déposé sur cet objet froid. Ce procédé représente un système ouvert puisqu'il n'y a rien pour empêcher l'oxygène de l'environnement d'entrer en contact avec la flamme. L'absence d'oxygène est temporaire et locale. Le procédé Degussa est un exemple typique de ce type de procédé.

- Procédé Degussa

La matière première est du gaz naturel. Elle est brûlée au-dessous d'une plaque refroidie à l'eau dans ce qui est appelé une maison. Les vapeurs qui s'échappent se déposent sur la plaque pour retomber sur un convoyeur. Une disposition typique pour ce procédé comprend plusieurs maisons de combustions, chacune ayant plusieurs sites de combustion.

Ce procédé comporte plusieurs inconvénients. Historiquement, il ne comprenait pas d'utilisation de filtre à la sortie de la cheminée, ce qui produisait des nuages de noir de carbone visibles à des kilomètres à la ronde, amenant une perte considérable dans l'efficacité. De plus, le noir de carbone produit ne tombait pas nécessairement sur le convoyeur, amenant également des pertes. On estime que son efficacité ne dépasse pas les 5 %. Son utilisation a été abandonnée au profit d'autres techniques plus efficaces.

En 1935 le procédé Degussa refait surface. On remplace alors le gaz naturel par une huile d'hydrocarbures aromatiques. L'huile est préchauffée et la vapeur produite est entraînée par un gaz jusqu'à la chambre de combustion où de l'air est introduit avec le mélange de gaz. Au-dessus de la chambre de combustion se trouve un objet refroidi à l'eau où se dépose une partie du noir de carbone produit. On a aussi ajouté un filtre à la sortie de la cheminée pour récupérer les

particules qui sont emportées. Le noir de carbone est récupéré grâce à un convoyeur plus efficace que celui de la première génération. Cette version du procédé Degussa existe encore de nos jours.

1.3.2 Procédés à écoulement turbulent

À l'inverse, les procédés à écoulement turbulent requièrent une enceinte fermée. Cela amène l'avantage de pouvoir effectuer précisément et indépendamment des bilans de masse sur chacun des composés. Cela donne plus de flexibilité à ce type de procédé. On empêche également plus efficacement la perte de noir de carbone dans l'environnement. On peut également mieux contrôler la production et l'envoi de matières polluantes (CO , CO_2 , NO_x) vers l'atmosphère.

- Procédé fournaise

Le procédé fournaise est le procédé le plus moderne pour produire du noir de carbone. Il est particulièrement flexible et économique. Il représente une application typique de la première famille de procédés, soit les procédés d'oxydation incomplète. C'est pourquoi il mérite une attention particulière.

La matière première (huile aromatique) est pompée et atomisée dans le réacteur après avoir été préchauffée. On introduit également de l'air préchauffé en excès et du gaz naturel au même point, c'est-à-dire à la base du réacteur afin de créer une zone de combustion à haute température (1 200-1 900°C) propice à la décomposition des huiles aromatiques. À une certaine distance du point d'injection, on introduit de l'eau dans le réacteur afin d'effectuer une trempe rapide de l'écoulement.

L'écoulement subit une seconde étape de refroidissement alors qu'il est passé dans un échangeur de chaleur où l'air de procédé et les réactifs sont préchauffés. Ensuite vient la filtration des particules de noir de carbone. Après cette étape, le noir de carbone, débarrassé des gaz d'échappement, se dirige vers la granulation. Les agglomérations grossières qui peuvent avoir été formées sont alors pulvérisées par un marteau.

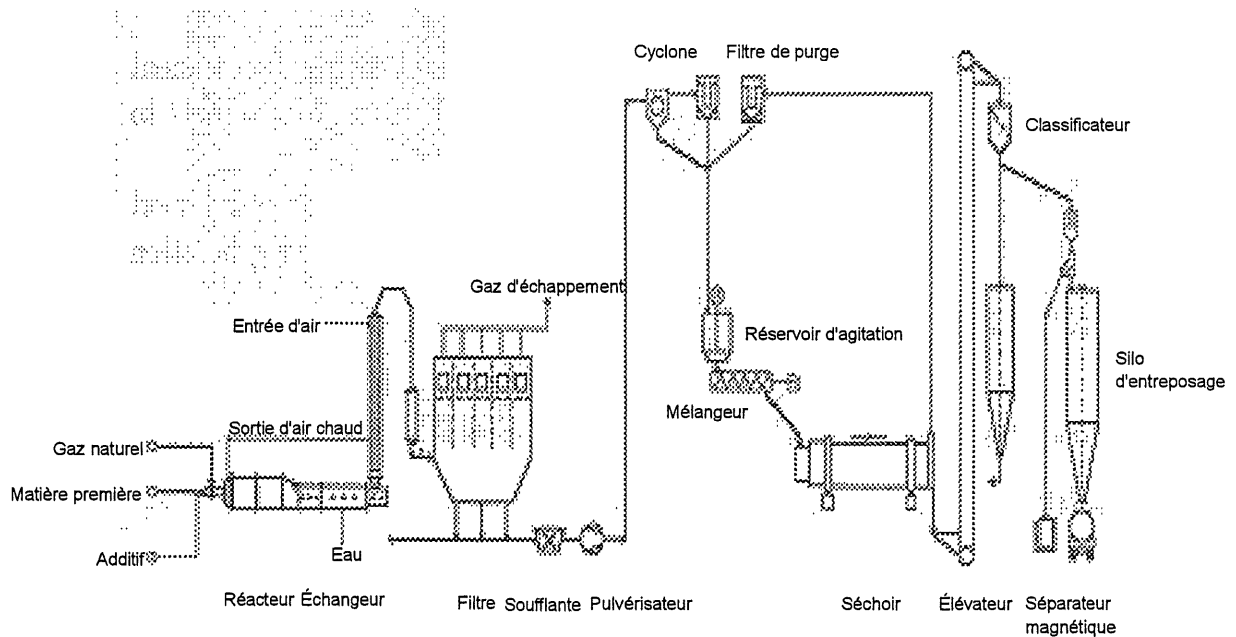


Figure 1.2 : Représentation schématique du procédé fournaise

Après la granulation, l'écoulement passe par un cyclone où les particules trop fines sont retirées. Le noir de carbone est ensuite stocké dans un réservoir tampon. Ce réservoir permet de condenser l'écoulement et d'alimenter l'étape subséquente en ayant un contrôle sur le débit envoyé. Cette étape est la granulation. On ajoute une quantité d'eau égale à la quantité de noir de carbone dans un réservoir. À l'intérieur de celui-ci, un arbre muni de branches tourne rapidement pour broyer les particules de noir de carbone. À la sortie les granules ont un diamètre jouant entre 0.5-2 mm. Ensuite, l'écoulement est dirigé dans un séchoir où on retire l'eau. L'énergie nécessaire au séchage est fournie par la combustion des gaz d'échappement retirés à l'étape de filtration. La vapeur s'échappant du réacteur est envoyée dans un cyclone. Une fois sèche, les granules de noir de carbone sont passées par des cribles où elles sont classées selon leur taille. Au travers de ces cribles, les granules passent par un puissant séparateur magnétique qui a pour but de retirer les particules ferriques provenant de la corrosion ou d'autres sources de contamination métallique. Après quoi, le noir de carbone est entreposé et prêt à être livré.

L'énergie requise pour la production de noir de fournaise varie entre 93 et 160 MJ/kg et le rendement est de 300 à 660 kg/m³ d'huile (93 - 98 % massique en carbone) selon le grade de la matière première. Le noir de fournaise contient un niveau important de contamination au soufre et à l'oxygène ce qui confère à ses applications de la rigidité et une résistance accrue à l'usure. La taille des particules est relativement petite et étendue entre 15 et 80 nm.

Le procédé fournaise, comme tous les procédés faisant appel à la combustion, amène l'inconvénient de produire des espèces polluantes comme les NO_x, le CO, le CO₂, les C.O.V. et le SO₂ qu'il faut traiter. Aussi, le manque d'homogénéité dans les conditions expérimentales mènent à une grande dispersion dans les propriétés du produit formé. De plus le rendement en carbone est plutôt faible, 30-40 %, sans compter que l'hydrogène est perdu.

- Procédé lampe

Le procédé lampe appartient à la famille des procédés thermo-oxydants. La seule matière première est une huile d'hydrocarbures aromatiques. C'est ce qui le distingue du procédé fournaise. L'huile est brûlée en présence d'une quantité contrôlée d'oxygène. En fait, le seul paramètre ajustable de ce procédé est l'entrée d'air. Le gaz s'échappant de la combustion passe par un tube à double paroi refroidi à l'eau. La capote au-dessus de la chambre de combustion est conique. Cela fait en sorte qu'une fois chauffée, elle peut transmettre de la chaleur par radiation au liquide entrant, et faciliter la vaporisation. Les étapes post-réactionnelles telles la filtration et la granulation sont les mêmes que pour le procédés fournaise. C'est la forme et la taille de l'entrée d'air de même que le type de filtre utilisé qui fixent la quantité d'air entrant d'air et ainsi la température à l'intérieur de la chambre de combustion.

L'entrée d'air n'est pas homogène ce qui crée des gradients thermiques à l'intérieur de la chambre de combustion. La région en périphérie est riche en oxygène, les hydrocarbures y sont brûlés, alors que le centre, plus froid, est le site du craquage. Le manque d'homogénéité dans les conditions d'opération mène à une large distribution des propriétés dans l'ensemble, dont la taille des particules. Ce procédé, datant de l'antiquité, est progressivement abandonné de nos jours au

profit du procédé fournaise. On ne produit plus avec le procédé lampe que du noir de carbone destiné à l'industrie des pneus.

1.4 Procédés de décomposition thermique

Ces procédés utilisent un système fermé en absence d'oxygène, ce qui limite la formation d'espèces polluantes lors de la production de noir. Deux procédés appartiennent à cette famille de procédé, soit le procédé thermique et le procédé éthyne. Pour ce dernier, comme la dissociation de l'éthyne est exothermique, il n'y a pas d'énergie à fournir une fois la réaction amorcée. Par contre, pour le premier, bien que l'étape de formation du noir thermique se fasse en absence d'oxygène, l'étape de génération de chaleur procède par combustion. Dans ce dernier cas, on n'évite donc pas la formation d'espèces polluantes.

1.4.1 Procédé thermique

Ce procédé est basé sur une décomposition thermique du gaz naturel en absence d'oxygène. Il fait donc partie de la deuxième famille des procédés, soit les procédés de décomposition thermique. Ce procédé se divise en deux cycles et opère en système fermé. Il nécessite deux chambres de réaction pour que son déroulement soit continu. On brûle d'abord un combustible avec de l'oxygène pour produire de la chaleur dans une première chambre jusqu'à ce que la température soit suffisamment élevée, environ 1300°C. C'est le cycle de chauffage. On utilise des briques réfractaires pour recouvrir les parois du réacteur. Une fois la température prescrite atteinte, le cycle de production débute. Les gaz de combustion sont évacués du réacteur et on introduit la matière première (généralement du gaz naturel). Le gaz naturel se sépare en hydrogène et en noir de carbone. Le jet qui s'échappe du réacteur est par la suite refroidi et traité comme pour le procédé fournaise. On se sert du gaz d'échappement (principalement de l'hydrogène) produit lors du cycle de décomposition comme carburant pour le cycle de chauffage. Pendant qu'un des réacteurs est au cycle de chauffage, l'autre est au cycle de décomposition. Cela permet de produire en continu.

La production totale de ce type de noir atteignait plus de 54 millions de kg en 1989, soit 4% de la consommation mondiale. Depuis la part a légèrement diminué. Le procédé thermique produit des particules sphériques ayant une grande taille, soit environ 270 nm, une structure faiblement développée et un niveau de contamination faible. Comme il est produit en absence d'oxygène, il ne contient pas de groupements carboxyle, hydroxyle et lactone ou d'oxydes de surface qui sont typiques aux noirs venant de procédés utilisant la combustion directe. De plus, comme la température est relativement basse (1300°C) le temps nécessaire à la décomposition est allongé jusqu'à quelques secondes, ce qui permet aux couches superficielles de s'ordonner et ainsi de ne laisser que des plans à la surface. Ce faisant, les sites de réactions possibles se trouvent limités. Ces facteurs réunis donnent aux particules une surface inerte lui conférant une meilleure résistance à la chaleur et aux attaques chimiques. Le rendement de la réaction est d'environ 45% avec un consommation énergétique de 200 MJ/kg.

1.4.2 Procédé éthyne

Le procédé éthyne prend place à l'intérieur d'un réacteur à parois en briques réfractaires, en absence d'oxygène. À l'inverse des réactions de décompositon vues précédemment, la réaction de décomposition de l'éthyne est exothermique. Le procédé éthyne produit donc de l'énergie. La réaction débute par l'introduction d'une petite quantité d'air. La chaleur générée ainsi fournit l'énergie d'activation nécessaire à la dissociation de l'éthyne en carbone et en hydrogène. Une fois la réaction amorcée, la décomposition fortement exothermique réchauffe l'enceinte réactionnelle, ce qui permet à la réaction de continuer jusqu'à ce que l'alimentation soit arrêtée.

Ce procédé produit un noir de carbone extrêmement pur montrant un degré de cristallinité particulièrement élevé. Les particules formées sont non-sphériques, elles prennent plutôt l'apparence de flocons. Elles ont aussi une structure très développée, ainsi il est difficile de densifier ou de granuler le noir d'éthyne. À cause de ces limites et également de ses propriétés électriques, le noir de carbone produit par ce procédé trouve surtout des applications comme conducteur dans les cellules électriques et comme antistatique dans les plastiques et le caoutchouc.

1.5 Résumé des procédés classiques

TABLEAU 1.1 : RÉSUMÉ DES PROCÉDÉS CLASSIQUES DE PRODUCTION DE NOIR DE CARBONE

Procédé chimique	Procédé de production	Matières premières	Propriétés du noir
Décomposition thermo-oxidant			
Système fermé (écoulement turbulent)	Procédé fournaise	Gaz naturel Huiles aromatiques	Particules : 15 - 80 nm Surface spécifique : 15 - 450 m ² /g
	Procédé lampe	Huiles aromatiques	Particules : 110 - 120 nm Surface spécifique : 16-24 m ² /g Seulement pour les pneus
Système ouvert (flamme diffuse)	Procédé Degussa	Distillat de charbon et de goudron, gaz naturel	Particules de 10 à 30 nm Surface spécifique : 90 - 500 m ² /g
Décomposition thermique			
Semi-continu	Procédé thermique	Gaz naturel	Particules : jusqu'à 500 nm Surface spécifique : 6 - 8 m ² /g Contamination faible
Continu	Procédé éthyne	Éthyne	Structure développée Applications électriques

1.6 Procédés par plasma

Les dernières années ont vu l'éclosion de nouvelles technologies adaptées à la production de noir de carbone. Une demande de brevet a été faite par Électricité de France et des brevets ont notamment été accordés à Kvaerner et Hüels. Dans ce dernier cas il s'agit d'un procédé de production d'éthyne générant du noir comme sous-produit. Ce noir n'est plus utilisé à des fins commerciales. Pour ce qui est de Kvaerner et de Électricité de France, la différence majeure est dans le mode de génération du plasma ; alors que le premier utilise un courant continu, le second utilise un courant alternatif à haute fréquence. Récemment, une usine pilote a également été développée avec la collaboration du CNRS à Odeillo en France.

Un avantage majeur des technologies au plasma est d'éviter la formation d'espèces polluantes lors de la réaction de décomposition des hydrocarbures. Cela est rendu possible par le remplacement de la combustion par l'utilisation d'électricité comme source d'énergie. Aussi, l'utilisation de l'électricité rend plus facile et plus efficace la régulation de la température. En plus, la plage des températures accessibles est plus large du fait qu'il s'agit d'énergie électrique et que donc elle n'est pas déterminée par une réaction chimique. Il suffit d'augmenter la puissance fournie au système pour en augmenter le densité énergétique et ainsi la température. Une plus haute température favorise le transfert de chaleur puisque celui-ci varie proportionnellement avec la différence de température entre l'élément chauffé et l'élément chauffant. Le plasma étant donc à une plus haute température, il transférera plus efficacement son énergie vers le gaz de procédé, le méthane généralement. Cependant, l'utilisation des plasmas comporte l'inconvénient d'avoir des transferts de masse moins efficaces. Évidemment, des hautes températures amènent l'inconvénient d'augmenter substantiellement les pertes radiatives puisque celles-ci croissent à la quatrième puissance de la température. Il est cependant possible d'atténuer cet effet. Il suffit de confiner le rayonnement à l'intérieur du réacteur en y installant un tube réfractaire.

Les plasmas offrent donc la possibilité d'obtenir des conditions expérimentales en-dehors des limites qu'imposent les procédés traditionnels. De ce fait, on peut s'attendre à produire une nouvelle gamme de noir de carbone ayant des propriétés particulières. Cette technologie permet également d'obtenir des rendements bien meilleurs, théoriquement dans le voisinage de 100 %. De plus, le contrôle sur les conditions expérimentales et sur l'ensemble de la réaction donnent une grande versatilité et une grande homogénéité aux réacteurs à plasma, ce qui est impensable avec les technologies traditionnelles.

1.6.1 Électricité de France

Le brevet d'électricité de France (N° d'enregistrement 840606, 1984) est pour un système de production de noir de carbone ayant des propriétés similaires au noir d'éthyne, c'est-à-dire un diamètre de particule moyen de 30 nm, une surface spécifique de 70 m²/g, une conductivité électrique et un pouvoir absorbant élevés. La matière première utilisée est généralement du gaz

naturel, mais le procédé peut également fonctionner avec du benzène ou d'autres hydrocarbures. Le jet de plasma est généré par induction électromagnétique à haute fréquence (plusieurs MHz).

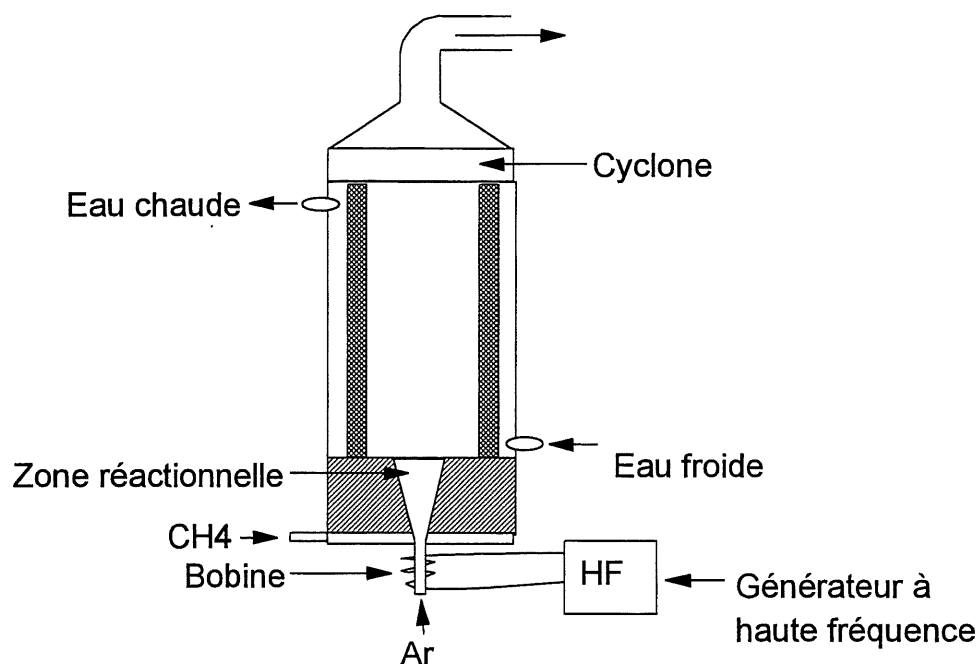


Figure 1.3 : Représentation schématique du procédé développé par EDF

L'essence du procédé est de mélanger le jet de plasma à la matière première de façon à ce que la température de l'écoulement produise de façon prépondérante de l'acétylène, soit entre 1 700 °C et 2 800 °C. Ainsi, la température fixe le débit des gaz selon la nature de ceux-ci et la puissance fournie par le générateur. Le plasma et le jet d'hydrocarbure sont introduits à la base du réacteur par un tuyau ayant une forme d'entonnoir renversé. Cette géométrie fait en sorte que le mélange arrive dans la zone réactionnelle en tourbillonnant. Le mélange passe par la zone réactionnelle chaude où selon Amouroux et Boulouri (1984) prend place un "mécanisme de réactions hétérogènes de formation de noir par nucléation et croissance selon une géométrie spatiale de type ramifié". L'effluent chaud est ensuite refroidi, après quoi il est libéré de son contenu solide, le noir de carbone, par un cyclone et un filtre à tissu.

1.6.2 Kværner

Kværner est propriétaire d'un vaste éventail de brevets concernant leur procédé de production de noir de carbone à partir d'un plasma d'arc. Ces brevets concernent entre autres le procédé complet (1993), la méthode de réduction de la consommation des électrodes (1993), la méthode de décomposition des hydrocarbures (1993), le réacteur de décomposition (1993) et l'endroit et la façon d'injecter selon le produit voulu (1994).

Le procédé consiste en un réacteur composé de plusieurs zones ayant des températures distinctes permettant la formation d'un type particulier de noir. Selon la pression, les débits de gaz plasmagène et de méthane et l'angle d'inclinaison de la buse d'injection, l'enthalpie nécessaire à la dissociation varie, ce qui affecte les propriétés du noir produit. Le générateur est à courant continu avec des électrodes de graphite pour éviter la contamination. La température dans la zone de réaction est maintenue entre 1000°C et 4000°C.

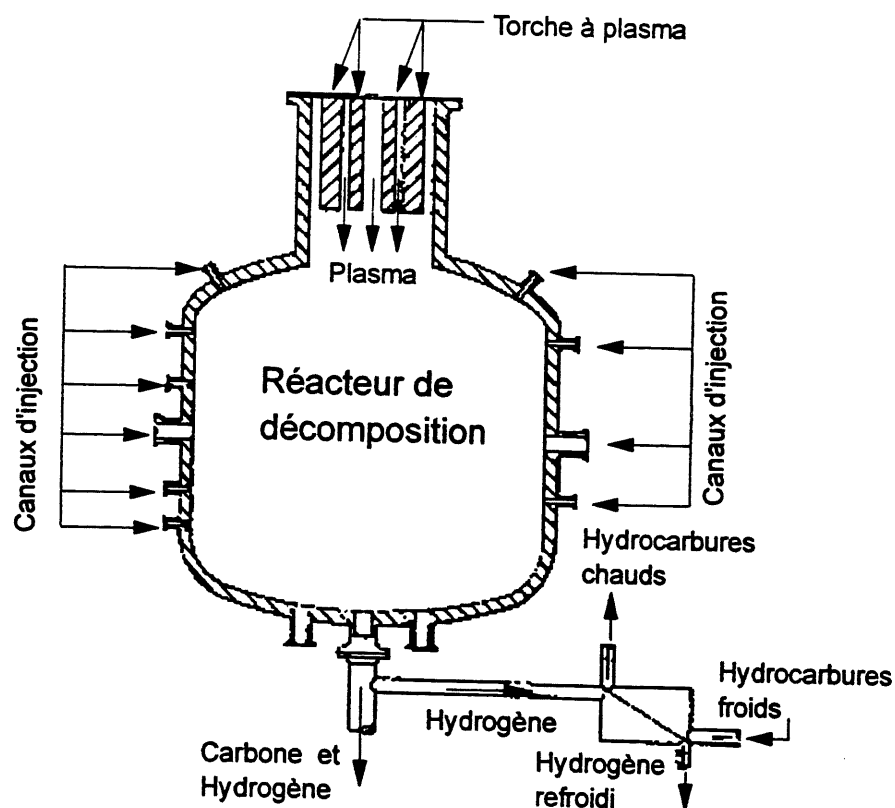


Figure 1.4 : Chambre de réaction du procédé de Kværner

La matière première utilisée est généralement le méthane. Cependant, tel qu'il est stipulé dans le brevet sur la méthode de décomposition des hydrocarbures (1993), il est possible d'utiliser d'autres hydrocarbures. Le rendement du procédé en carbone et en hydrogène atteint presque 100% d'après les inventeurs. Selon le brevet, le procédé donne un contrôle de la taille des particules, de l'acidité et de la surface du noir de carbone sans affecter la pureté du produit. Il est à noter que dans le cas de Kvaerner l'utilisation de l'azote comme gaz de trempe donne naissance à des composés indésirables tels l'acide nitrique (HCN) qu'il faut traiter par la suite. Cela a pour effet de réduire de beaucoup l'avantage environnemental que l'utilisation de l'électricité introduit.

1.6.3 CNRS-IMP

Le procédé à courant alternatif triphasé développé par le Centre National de Recherche Scientifique et l'Institut de Génie des Matériaux et Procédés (CNRS-IMP) utilise aussi la technologie des plasmas pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse du méthane. D'abord le plasma est créé dans une zone de réaction qui présente des similarités avec le procédé éthyne. Les expériences sur ce procédé ont débuté en mars 1994 à Odeillo, France dans un laboratoire du CNRS. Le montage expérimental comprend une source de courant alternatif triphasé avec des électrodes de graphite situées dans le haut du réacteur, une zone de haute température d'une hauteur de 3 mètres au haut de laquelle les hydrocarbures à décomposer sont introduits et un filtre à l'intérieur duquel l'effluent gazeux est séparé du solide.

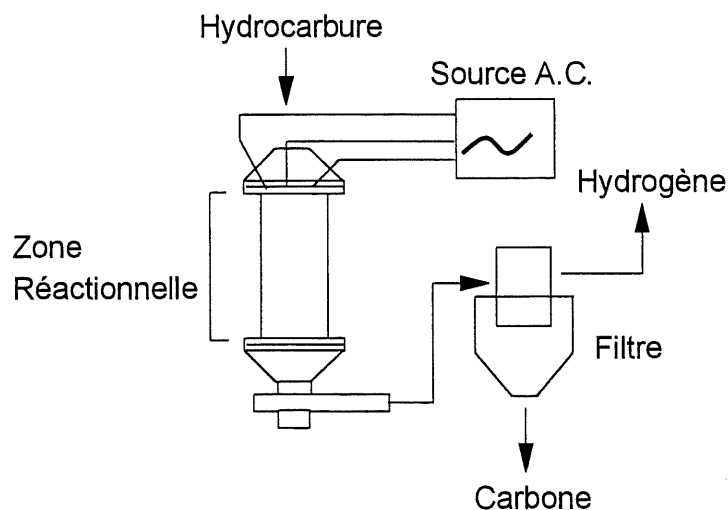


Figure 1.5 : Schéma du montage pilote utilisé par le CNRS

Des essais ont été effectués par l'équipe de Fulcheri (1994 et 1995) avec de l'azote et de l'argon comme gaz plasmagène. Dans le cas de l'azote, des hauts voltages ont été observés ce qui amène de l'instabilité au procédé. L'utilisation de l'azote amène aussi la formation de produits toxiques tels le HCN. Aucun résultat n'est présentement disponible concernant l'efficacité du système et le type de noir produit.

1.6.4 CRTP

Le procédé qui fait l'objet du présent mémoire utilise évidemment le plasma comme source d'énergie. Le plasma est généré à partir d'une torche à plasma de courant alternatif haute fréquence. Le gaz plasmagène utilisé est l'argon alors qu'un mélange molaire de 90 % argon et 10 % hydrogène sert de gaz de gainage. La matière première est le méthane. Des essais ont également été effectués sur le même système avec du butane et du propane par Lavoie (1997). La figure 1.6 illustre le montage expérimental étudié.

Avec ce montage, trois types d'injection ont été expérimentés soit, axiale, radiale et une combinaison axiale-radiale. Chacun de ces modes d'injection donne accès à différentes zones de la flamme et donc mène à différentes caractéristiques du noir. De façon générale, le méthane ainsi que le plasma sont introduits par le haut dans la zone réactionnelle. C'est là où la décomposition a lieu. Par la suite, l'effluent gazeux contenant les particules solides de carbone est amené dans un échangeur de chaleur muni d'un filtre auto-nettoyant permettant de fonctionner en continu.

Lorsqu'on utilise l'injection axiale, on obtient des particules sphériques de petites tailles 20-30 nm avec une surface spécifique d'environ $75 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans ce cas, le rendement est supérieur du fait que le méthane entre directement au coeur du plasma. Lorsque l'injection radiale est préconisée, les particules de carbones se présentent sous la forme de flocons minces de 50-60 nm avec une surface spécifique jouant dans les $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Le rendement en carbone est moindre bien qu'il n'y a pas de quantité significative de méthane retrouvée dans l'effluent gazeux. À ce moment le jet de méthane doit traverser le gaz de gainage pour avoir accès au plasma. Il y a donc une partie du

méthane injecté qui ne sera pas transformé en carbone mais plutôt en d'autres sous-produits. Le noir recueilli présente des ressemblances morphologiques avec le noir d'éthyne.

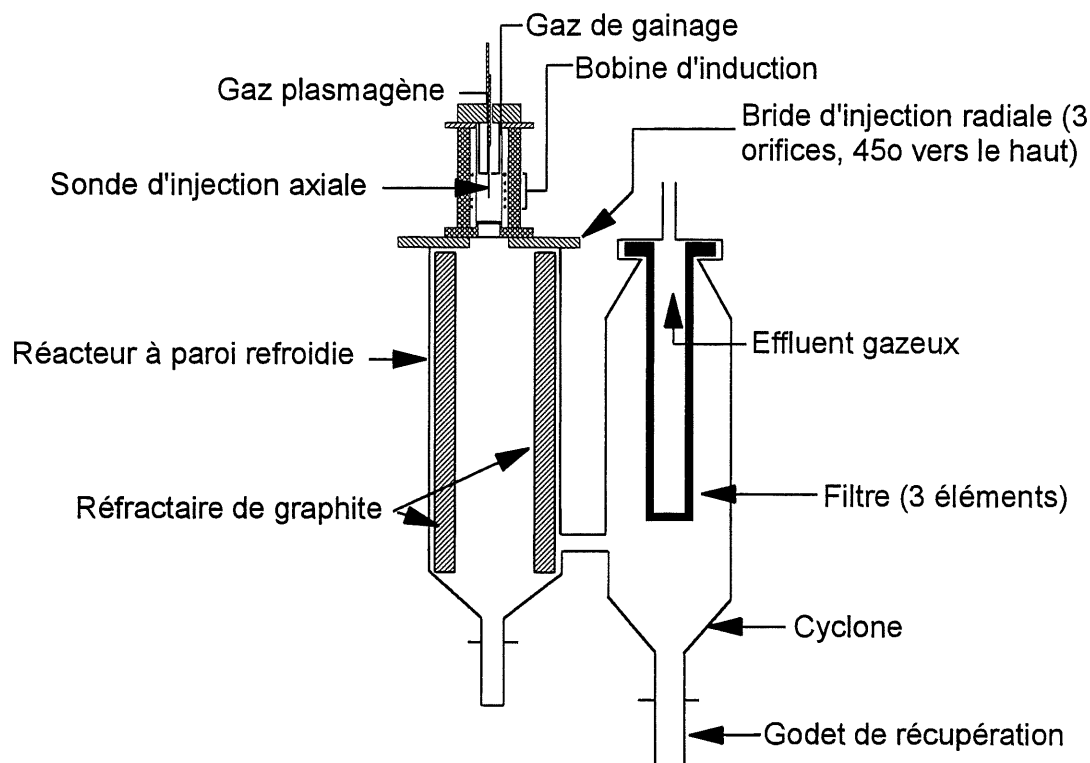


Figure 1.6 : Montage expérimental de la phase I du procédé développé au CRTP

Le procédé visé par le projet utilise la technologie des plasmas thermiques comme source d'énergie. Sur ce point, il s'apparente aux procédés développés par Électricité de France, le CNRS-IMP et Kvaerner. Par rapport à ces deux derniers, il présente une différence majeure soit le mode d'alimentation électrique. Dans le cas des brevets de Kvaerner et du CNRS-IMP, il s'agit d'un plasma d'arc alors que pour le procédé du CRTP le plasma vient d'une source de courant alternatif induit à haute fréquence. Cela lui confère une plus grande homogénéité dans les conditions expérimentales, notamment la température et le temps de séjour, ce qui amène une plus grande homogénéité dans les propriétés du noir produit. De plus, le procédé développé au CRTP utilise un filtre de céramique poreuse permettant de fonctionner à haute température ce qui élimine la trempe à l'azote nécessaire dans le cas de Kvaerner. Ainsi, il ne produit pas d'espèce polluante nécessitant un traitement par la suite.

Pour ce qui est d'Électricité de France, la source électrique est la même, ce qui est différent c'est l'endroit où elle est située par rapport au réacteur et la fréquence du générateur. Le procédé du CRTP propose une bobine d'induction au sommet du réacteur alors que dans le cas d'Électricité de France, elle se trouve à la base de la zone de réaction et l'injection du gaz plasmagène se fait vers le haut. De plus, le procédé du CRTP propose un système de filtration des particules solides à haute température novateur permettant de fonctionner en continu.

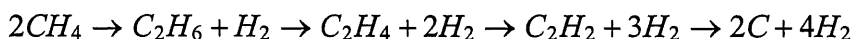
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- Amouroux, J., Boulouri, K. S., Demande de brevet d'invention français, N° d'enregistrement 8406066, Électricité de France. 17 avril 1984.
- Donnet, J.-B., Bansal, M. J., Wang, M. J. (1993), *Carbon Black*, Marcel Dekker inc., 461 p.
- Fulcheri, L., Flamant, G., Variot, B. Ravary, B., Badie, J. M. (1994) *Characterization of a 3-phase ac plasma reactor for carbon black synthesis from natural gas*, 3rd European Congress on Thermal Plasma Process (Abstracts), Aachen (Germany), p. 247-252.
- Fulcheri, L. (1995) *A 3-phase plasma process for carbon black production from methane*, 3rd European Congress on thermal Plasma Process (Proceedings), Aachen (Allemagne), p. 525-532.
- Lavoie, M. (1997) *Synthèse de noire de carbone à partir de propane, utilisant un plasma thermique*, Mémoire de Maîtrise ès Sciences Appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec).
- Lynum, S. *System for production of carbon Black*, Brevet international, N° de publication international WO93/20153, 14 octobre 1993.
- Lynum, S. *Electrode consumption in plasma torches*, Brevet international, N° de publication international WO93/20151, 14 octobre 1993.
- Lynum, S. *A method for decomposition of hydrocarbons*, Brevet international, N° de publication international WO93/12030, 20 juin 1993.
- Lynum, S. *Decomposition reactor*, Brevet international, N° de publication international WO93/20152, 14 octobre 1993.
- Lynum, S. *A method and device for the pyrolytic decomposition hydrocarbons*, Brevet international, N° de publication international WO94/14899, 7 juillet 1994.

2. MÉCANISME DE PYROLYSE DU MÉTHANE

Bien que plusieurs articles soient consacrés au mécanisme de pyrolyse du méthane, très peu de ceux-ci développent les équations chimiques jusqu'à la formation du carbone élémentaire. La plupart des articles décrivent les mécanismes de formation d'hydrocarbures légers tels que l'éthane, l'éthène et l'éthyne à partir du méthane, sans aller jusqu'à la formation de particules de carbone. Les auteurs qui se sont penchés sur la formation du carbone n'arrivent pas à un consensus. Le but de cette section est de présenter les différents modèles proposés dans la littérature. Cette section est essentielle pour la compréhension des étapes de décomposition du méthane et de formation du carbone par la pyrolyse de même que ce qui en affecte les propriétés.

La séquence de décomposition du méthane est connue depuis les années '30. Il s'agit de quatre étapes successives de déhydrogénation :



Chaque étape correspond à la perte d'une molécule d'hydrogène. Ce mécanisme simplifié donne une idée d'ensemble de la séquence de formation des produits intermédiaires mais il représente mal la complexité que ces transformations impliquent. Chacune de ces étapes fait intervenir une variété de réactions impliquant des radicaux libres et des molécules intermédiaires instables.

La dernière étape de la séquence où l'éthyne est transformé en carbones élémentaires est particulièrement complexe. Pour le moment certaines théories s'affrontent quant à ce qui se passe exactement entre la disparition de l'éthyne et l'apparition des particules solides. Une revue des différentes théories sera présentée plus loin dans cette section. De façon générale on peut statuer que la transformation s'opère via l'interaction de polyéthyne, d'hydrocarbures polyinsaturés et polyaromatiques qui polymérisent et condensent pour finalement se déhydrogéner et donner des particules de carbone.

L'avancement dans les techniques analytiques, particulièrement la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie de masse, a permis des mesures précises des espèces dans les premières étapes de la pyrolyse. Ces techniques ont confirmé la séquence de déhydrogénation tout en révélant l'importance de la participation des réactions de méthylation et des produits ayant un poids moléculaire élevé.

À l'inverse du mécanisme de formation des particules de carbone, les premières étapes de la pyrolyse sont assez bien connues. La dissociation du méthane peut être séparée en trois étapes distinctes : primaire, secondaire et tertiaire.

2.1 Formation d'éthane

La formation de l'éthane à partir de deux molécules de méthane représente la première étape dans le processus de pyrolyse. Cette étape se résume par le mécanisme suivant :



La possibilité que la dissociation soit initiée par une autre réaction a déjà été avancée. La réaction suivante a été proposée :



Cette hypothèse a été supportée par différents auteurs dans les années '60 dont Kevorkian et coll. (1959). Ces derniers ont justifié leur approche sur la base d'un calcul de l'énergie nécessaire à la réaction. En utilisant une onde de choc, ils ont mesuré une énergie d'activation de 93 kcal/mol. Selon ces auteurs, l'énergie nécessaire est de 85 kcal/mol pour la réaction 1b, auxquelles on ajoute une barrière énergétique de 9 kcal/mol pour un total de 94 kcal/mol. Ce qui est presque identique

à ce qu'ils ont mesuré. Par contre les valeurs de l'énergie d'activation sont contestées. Selon certains auteurs dont Palmer et Hirt (1963), l'énergie d'activation pour la réaction 1a serait plutôt de 102 kcal/mol et celle de 1b entre 101 et 105 kcal/mol. Selon Back et Back (1983), les énergies d'activation des réactions 1a et 1b seraient respectivement 104 et 109 kcal/mol. Il demeure que ces chiffres sont discutables, ce qui laisse planer des doutes sur les conclusions de Kevorkian.

Des mesures faites par Steacie (1954) avec des miroirs de tellurium et par spectroscopie de masse révèlent la présence de radicaux méthyles (CH_3) et d'hydrogène mais pas de méthylène (CH_2). De plus, Chen et coll. (1975), Burcat et Lifshitz (1970) et Yano et Kuratani (1968) avec un mélange $\text{CH}_4\text{-CD}_4$ confirment les résultats de Steacie en ayant une mesure du ratio de $(\text{HD})^2/[(\text{H}_2)(\text{D}_2)]$ s'approchant de 4. Dans le cas où le méthylène serait un intermédiaire, ce ratio devrait être zéro. En effet, dans ce cas il est quasi-impossible que l'hydrogène moléculaire formé se dissocie pour se combiner avec un deutérium également dissocié pour former le HD détecté ; donc la concentration de HD devrait être zéro, ce qui n'est pas le cas.

2.2 Formation d'éthène

La dissociation continue avec l'éthane et un radical méthyl formés à la première étape. Selon la température, deux chemins sont suivis :

a) Déhydrogénation en chaîne



b) Décomposition unimoléculaire



La partie a représente une réaction en chaîne menant à la formation d'éthène et d'hydrogène . La réaction 4 est l'étape limitante. À pression atmosphérique, la réaction inverse 4I est négligeable, ce qui entraîne que presque chaque radical C_2H_5 formé se décompose en éthène. Lorsque la pression est augmentée, la réaction 4I prend de l'importance suite à l'augmentation de la concentration en C_2H_5 par la réaction 5I. Alors la production d'éthène s'en trouve affectée. La réaction 3I devient une source importante de radicaux méthyls à haute température lorsque la concentration d'éthane augmente.

2.3 Formation d'éthyne et de propène

Deux réactions en chaîne parallèles compétitionnent lors de la consommation de l'éthène formé à l'étape précédente. Ces réactions sont :

a) Déhydrogénation en chaîne



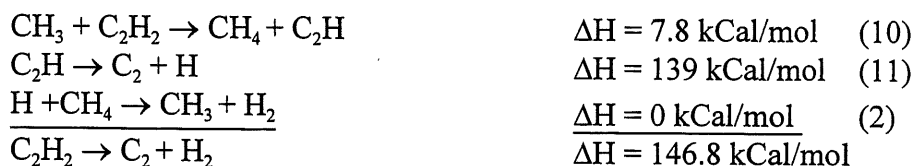
b) Méthylation en chaîne



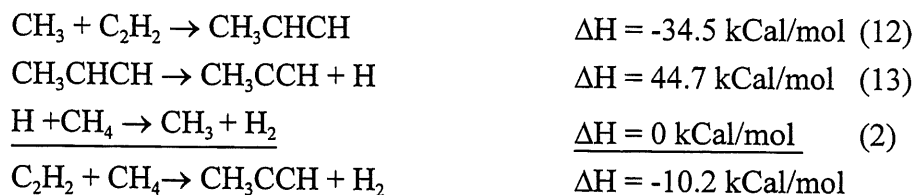
Les mécanismes a et b présentés ci-dessus procèdent respectivement par ce qui pourrait être appelé abstraction et addition du radical méthyl. C'est-à-dire que la molécule d'éthène peut réagir de deux façons à la présence d'un radical méthyl, soit en lui cédant un hydrogène (abstraction), soit en joignant le radical méthyl à sa chaîne (addition). Le mécanisme d'addition est impossible pour l'éthane et le méthane.

Une fois l'éthyne et le propène formés, les mécanismes d'addition et d'abstraction peuvent encore se produire pour mener à la formation d'autres espèces jusqu'à l'obtention des particules de carbone.

a) Déhydrogénation en chaîne de l'éthyne



b) Méthylation en chaîne de l'éthyne



Bien que l'abstraction soit possible avec l'éthyne, elle est peu probable des faibles températures de l'ordre de 1 000 K à cause de la grande quantité d'énergie impliquée dans la réaction. À plus haute température, cette séquence peut devenir une source de carbone pur.

Le propyne et le propène formés peuvent également réagir par méthylation et abstraction pour former des hydrocarbures à chaîne plus longue. Par la suite des étapes d'aromatisation surviendraient pour mener à la formation des particules de carbone. Holmen, Olsvik et Rokstad (1994) fournissent un très bon tableau résumant les étapes de la pyrolyse du méthane jusqu'à la formation du benzène.

2.4 Formation des particules de carbone

Dans l'ensemble, les auteurs s'entendent pour dire que ces étapes constituent les premières transformations du méthane lors de la pyrolyse. Généralement les mécanismes présentés arrêtent à

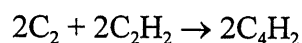
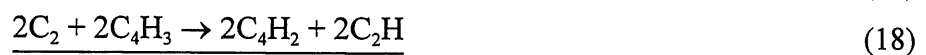
formation de C₃ ou C₄. Au-delà de cette limite, les opinions diffèrent principalement en ce qui concerne la route suivie pour arriver à la formation de particules de carbone. Les principales théories sont : la théorie de la condensation, la théorie de l'éthyne, la théorie des polyéthyènes, la théorie ionique et la théorie de la polyaromatisation.

2.4.1 Théorie de la condensation

Introduite dans les années '50, cette théorie propose un mécanisme selon lequel l'hydrocarbure initial se décompose pour former des composés carbonés C₂ ou C₃ qui se polymérisent pour donner des plus longues chaînes de carbone solide.



La théorie a été reprise par Palmer et Cullis (1965). Ils ont proposé que la production de polyéthyènes était initiée par le carbone.

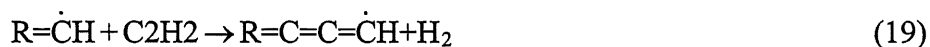


La réaction globale ne tient pas compte de l'étape d'initiation, soit la réaction 16. Les particules de carbone viendraient de la condensation des longues chaînes de polyéthyènes formées.

Si un tel mécanisme expliquait la formation de carbone, on devrait s'attendre à ce que les particules formées ne contiennent que du carbone pur ce qui n'est pas le cas. On retrouve souvent de l'hydrogène aggloméré à la particule. De plus, si on suppose que le carbone vient de la condensation de radicaux C₂, une flamme de C₂N₂-O₂ qui libère une grande quantité de C₂ devrait produire également une grande quantité de carbone ; ce qui n'est pas le cas.

2.4.2 Théorie de l'éthyne

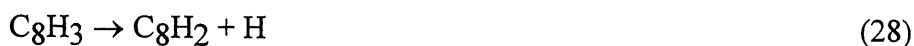
Cette théorie initiée à la fin du 19^e siècle et reprise par Porter (1953) propose que le carbone vient directement de la décomposition de l'éthyne. Ce mécanisme se justifie par la facilité de produire de l'éthyne avec une grande variété de matières premières et pour une large plage de conditions expérimentales. Cela constitue un point commun avec les particules de carbone. Porter (1953) apporte une nuance à la théorie de la condensation en suggérant que l'éthyne est un bloc essentiel dans la formation de suie mais pas nécessairement un bloc de départ. C'est-à-dire que la suie est produite par des processus simultanés de polymérisation et déhydrogénation de l'éthyne selon la réaction 19.



Cependant la théorie de l'éthyne n'explique pas la remarquable facilité avec laquelle le carbone est produit à partir du benzène ou du diéthyne. Bien que qu'il ne soit pas mis en doute que l'éthyne ait un rôle important dans la formation de carbone, on questionne cependant l'ampleur de ce rôle et le moment où il se situe dans le mécanisme. Entre autres, Ray et Long (1964) de même que Thomas (1962), rapportés par Bansal et Donnet (1994), soutiennent que le butadiène est un intermédiaire important dans la formation du carbone alors qu'il apparaît évident pour Frenklach (1987) que les polyaromatiques participent à la réaction. De plus, des expériences de Ferguson (1957), rapportées par Bansal et Donnet, avec un traceur C^{13} ont montré que les chaînes n'étaient pas ordonnées comme le suggèrent la réaction 19, mais que les C^{13} étaient disposés de façon aléatoire dans la suie. Bien qu'il soit possible que l'éthyne se décompose directement en carbone et en hydrogène via la déhydrogénation en chaîne de l'éthyne (réactions 10-11-2) à haute température, ce n'est cependant pas la voie prédominante aux températures généralement rencontrées dans les procédés industriels.

2.4.3 Théorie des polyéthynes

Cette théorie a été proposée par Bonne, Homann et Wagner (1965) d'après leurs travaux sur les intermédiaires formés dans les flammes n'est qu'une extension de la théorie de l'éthyne. La spectrométrie de masse a montré que le profil de la concentration des polyéthynes dans une flamme passent par un maximum avant d'atteindre une valeur stable. Selon ces chercheurs, le moment de la chute dans la concentration correspondrait au début de la formation des particules de carbone. Ainsi selon eux, des polyéthynes supérieurs et des radicaux de polyéthynes se joindraient ensemble pour former les particules de carbone et ensuite les faire croître. Un mécanisme a été proposé pour la formation de polyéthynes. Ce mécanisme est amorcé par la formation de C_2H pouvant venir de la réaction 10 par exemple.



Par contre, la seule présence de polyéthynes ne peut pas expliquer la formation de particules de carbone puisque celles-ci ne contiennent pas de molécule linéaire géante. Il apparaît cependant évident que les polyéthynes jouent un rôle dans le mécanisme d'apparition et de croissance des particules de carbone.

2.4.4 Théorie ionique

Les mécanismes présentés jusqu'ici s'effectuent selon un processus radicalaire. Cependant toutes les flammes contiennent des ions, le plus commun étant le $C_3H_3^+$.



L'interaction entre un ion et une molécule est généralement beaucoup plus rapide que les interactions radical-radical ou molécule-radical. On pourrait donc expliquer le taux rapide de formation des particules de carbone par des réactions impliquant des ions. Ces ions formés dans la flamme peuvent se combiner à d'autres espèces telles l'éthyne ou les polyéthyènes pour former des ions plus gros comme $C_3H_3^+$, $C_7H_3^+$, $C_9H_5^+$, $C_{19}H_{11}^+$ ou encore des structures aromatiques ou polynucléaires plus stables. Ainsi, des molécules avec des ratios C/H plus élevés seraient produites leur conférant des propriétés s'approchant davantage de la particule que de la molécule. Selon Bansal et Donnet (1994) la transition s'effectue vers 104 uma avec un diamètre de 3 nm.

Un mécanisme intermédiaire proposé par Hayhurst et Jones (1985) et rapporté par Bansal et Donnet (1994) propose que des hydrocarbures polyaromatiques neutres s'ionisent pour former des grosses particules chargées pouvant réagir rapidement avec des molécules ou des radicaux. Cela expliquerait le taux rapide de formation des particules de carbone. Des expériences menées par Bertrand et Delfau (1985) ont montré que les ions proviennent de l'ionisation thermique de grosses molécules d'hydrocarbures ayant un faible potentiel d'ionisation. Donc la participation des ions dans le processus de nucléation est de moindre importance que celle des radicaux. Ainsi, la majorité des ions se retrouvant dans la flamme viendrait une fois après que le processus de nucléation soit terminé.

2.4.5 Théorie de la polyaromatisation

Selon Delfau and Vovelle (1984) les polyéthyènes ne sont pas très réactifs dans la zone où la formation des particules de carbone a lieu alors que les hydrocarbures polyaromatiques le sont.

Ce qui tend à confirmer l'importance du rôle des polyaromatiques dans la formation du carbone. Ces études ne contredisent pas directement la théorie des polyéthynes puisque les produits formés selon le mécanisme des polyéthynes mènent à la formation d'hydrocarbures cycliques pouvant former des polyaromatiques. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur le mécanisme d'aromatisation dont Lahaye et Prado (1975), Westmoreland (1987), Holmen et coll. (1994) et Cole et coll. (1984). D'après ces auteurs, le mécanisme le plus important dans la formation de benzène est :



Selon ce mécanisme, le benzène est produit par addition de $\text{C}_4\text{H}_5\cdot$ à l'éthyne. À cela il faut ajouter la réaction possible de $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$ à l'éthyne pour des températures supérieures à 1 700 K. Par la suite, le benzène s'associe à des polyéthynes pour former des polyaromatiques. Ce modèle nommé HACA (hydrogen-abstraction-acetylene-addition) par Kazakov (1995) propose que lorsque le benzène est formé, il grossit de façon planaire par addition d'éthyne pour former des polyaromatiques. La nucléation s'effectue par l'union de polyaromatiques pour former des macromolécules tridimensionnelles. La croissance vient par réactions de surface et coagulation des macromolécules entre elles ou avec des particules déjà formées.

Des mesures faites par diffusion laser par ont montré que le profil de concentration des polyaromatiques passe par un maximum et décroît rapidement alors que les particules de carbone commencent à se former. Des mesures de la fluorescence et de la lumière diffusées par une flamme d'éthène et ont montrée que la présence d'aromatiques lourds (1 000 uma) contribuent significativement à la formation des particules de carbone et que la formation cesse lorsqu'il n'y a plus d'aromatiques.

Il apparaît évident que la formation de carbone se produit selon un mécanisme impliquant les hydrocarbures polyaromatiques. Ces hydrocarbures polyaromatiques seraient formés par l'addition d'aliphatiques insaturés tels les polyéthynes sur des cycles aromatiques simples, les

faisant ainsi croître de par leur facilité à stabiliser les radicaux. Seul Tesner nie la participation des polyaromatiques à la formation des particules de carbone. En fait, il affirme dans un commentaire à l'article de Kazakov (1995) qu'il est impossible que les particules de carbone viennent des polyaromatiques. Il fait ainsi référence à un article de Tesner et Shurupov (1993) dans lequel il explique, en se basant sur des différences de surface spécifique entre de la suie venant de différents mélange d'éthyne et de benzène, que les premiers sites de nucléation viennent de l'éthyne et non pas du benzène. Ainsi le benzène se décompose sur la suie venant de l'éthyne faisant grossir les particules. Il ne précise pas cependant, comment les particules d'éthyne peuvent formées des sites avant le benzène puisque le temps d'induction pour la formation de suie est plus court pour ce dernier.

2.4.6 Critique des théories sur la formation de particules de carbone

Chacun des mécanismes présentés ci-dessus contient certains raccourcis démontrant l'impossibilité actuelle de présenter un mécanisme exhaustif menant à la formation de carbone. La formation de polyéthynes tout comme leur réarrangement en structures cycliques est très lente alors qu'il apparaît clairement que ce sont les aromatiques lourds qui mènent à la formation de particules de carbone. Il demeure donc la question à savoir comment sont formés les aromatiques lourds. On doit rejeter les polycycliques étant donné que leur concentration continue d'augmenter même après que la formation de carbone ait arrêté. Quant à la théorie selon laquelle des ions participeraient à la formation du carbone, il apparaît que la présence d'ions serait une conséquence de la formation de particules et non pas la cause. Il semble qu'une combinaison des mécanismes impliquant l'éthyne, les polyéthynes et les polyaromatiques soit la clé pour comprendre le véritable processus de formation des particules de carbone. Il est généralement accepté que les particules de carbone viennent des polyaromatiques lourds qui se déhydrogénéisent mais aucun mécanisme précis n'a été développé à ce jour.

Selon Bansal et Donnet (1994), il reste encore beaucoup à faire, particulièrement sur les étapes entre les plus grand précurseurs et les particules elles-mêmes où de grandes différences de propriétés sont observées. Lahaye va dans le même sens, rapporté par Bansal et Donnet (1994),

en affirmant qu'il n'y a pas de continuité entre les hydrocarbures polyaromatiques et les particules elles-mêmes. Il mentionne aussi qu'il n'y a pas de véritable étape de nucléation, c'est-à-dire que les polyaromatiques grossissent tout en passant par des étapes de déhydrogénation leur conférant des propriétés s'approchant de plus en plus du carbone.

2.5 Influence de l'hydrogène

L'effet de l'hydrogène sur la réaction de décomposition est encore mal connu. Selon la température et le temps de résidence, il peut se présenter de façons différentes. Holmen et coll. (1994) affirment qu'à 1 500 K, l'effet de la dilution de l'effluent d'entrée avec de l'hydrogène est fort, particulièrement pour supprimer la formation de carbone. La dilution à l'hydrogène augmenterait la sélectivité pour l'éthyne alors qu'elle la diminuerait pour le benzène. Globalement elle affecterait la conversion totale du méthane. Un excès d'hydrogène viendrait inhiber la formation de radicaux CH_3 qui sont nécessaires aux étapes de décomposition telles que la réaction 2 le montre.



Selon les travaux de Kevorkian et coll. (1959) menés avec un tube à ondes de choc, à haute température (1 656 K - 1 965 K), l'hydrogène n'inhibe pas la réaction de décomposition homogène du méthane. Il y aurait trois façons d'expliquer la contradiction apparente entre les deux études : l'homogénéité de la réaction, l'étape de terminaison et la température. Lors des études avec des ondes de choc (Kevorkian), les effets de parois ne sont pas pris en compte. Pour chaque collision d'une molécule ou d'un radical avec la paroi, il y a un million de collisions entre les espèces dans les tubes à ondes de choc. Il se peut donc que l'inhibition de l'hydrogène sur la réaction observée à basse température soit due à des réactions hétérogènes. Une seconde hypothèse est la différence entre les étapes de terminaison pour les tubes à ondes de choc. Il est possible que, sous le taux de refroidissement rapide et homogène dans un tube à ondes de choc, l'étape de terminaison qui prédomine diffère de celle d'un régime d'écoulement de sorte que l'inhibition par l'hydrogène devienne nulle. De plus, la température à laquelle la pyrolyse s'est

effectuée n'est pas exactement la même pour les deux études. Ainsi, il est possible que les hautes températures annulent l'effet de l'hydrogène.

Selon Drost et coll. (1985) la présence d'hydrogène dans l'effluent gazeux initial inhibe la réaction de décomposition du méthane. Par contre, selon le temps de résidence et la température, cet effet est plus ou moins senti. Ainsi pour des faibles températures (< 1600 K), ils remarquent une différence plus grande entre les courbes de conversion avec et sans hydrogène, pour un plage assez large de temps de résidence. À 2070 K on ne remarque plus de différence entre les courbes de conversion pour des temps de résidence au-delà de 4 ms. Cela peut expliquer les observations qui semblent contradictoires entre les travaux de Kevorkian et de Holmen. C'est donc dire que l'hydrogène n'affecte pas l'équilibre du système à haute température, mais seulement la cinétique pour s'y rendre alors qu'à basse température il en modifie l'équilibre.

Toujours selon Drost, la formation d'éthyne en présence d'hydrogène n'est pas affectée pour des temps de résidence de plus de 2 ms à 2070 K. Le temps de résidence pour lequel le rendement en éthyne est maximum est légèrement inférieur à 2 ms. Ce qui revient à dire qu'à toutes fins utiles la production d'éthyne n'est à peu près pas abaissée pour des températures au-delà de 2000 K. La présence de l'hydrogène, si elle n'affecte pas la formation d'éthyne, a par contre une influence sur la production de carbone. Encore une fois, cet effet est particulièrement remarquable pour des faibles temps de résidence et des faibles températures. À 2500 K et 4 ms, la présence d'hydrogène n'a plus aucun effet.

La présence d'hydrogène est donc souhaitable dans les cas où l'objectif de la pyrolyse est de former de l'éthyne puisque, bien qu'elle n'influence pas directement la formation d'éthyne, elle permet toutefois d'éviter la formation de carbone à basse température. Par contre dans le cas où l'objectif de la pyrolyse est de former du carbone, il est préférable d'avoir un écoulement d'entrée sans hydrogène.

2.6 Autocatalyse

Lorsqu'on observe les courbes de décomposition en fonction du temps on remarque que le taux de disparition du méthane suit une allure exponentielle. C'est-à-dire qu'il augmente lentement pour par la suite accélérer et terminer par un plateau. La plupart des mécanismes postulés pour la décomposition du méthane ne suivent pas les courbes expérimentales lors de l'augmentation de la décomposition. Cet effet a d'abord été attribué à un mécanisme hétérogène avec le carbone produit. Plusieurs équipes de chercheurs ont tenté d'expliquer ce phénomène dont celles de Palmer (1968), Chen, Albright et Marek (1988) et plus récemment Dean (1990).

Le phénomène d'autocatalyse a d'abord été attribué à la présence de réactions hétérogènes des espèces gazeuses avec la paroi du réacteur et/ou le carbone formé. Déjà en 1962, Shantarovich et Pavlov ont remarqué ce phénomène d'auto-accélération. Bien qu'affirmant que le craquage soit hétérogène, ils admettent que l'hétérogénéité seule ne peut pas expliquer l'auto-accélération de la réaction. Ils affirment que l'accélération est de nature chimique et qu'elle est le résultat d'une réaction en chaîne. Ils proposent que la réaction d'autocatalyse serait initiée par la production d'un radical méthylène (CH_2) à partir d'un radical méthyl (CH_3). Cette théorie qui souffre d'un manque de données n'a trouvé aucun support.

Palmer (1968), de même que Eisenberg et Bliss (1967) affirment que les réaction de surface n'ont pas d'importance. Pour ce faire, ils ont mené des expériences de pyrolyse avec différents rapports surface/volume pour leur réacteur de quartz. Ils n'ont pas observé de différence significative dans les résultats entre les expériences. Ils en ont donc conclu que les réactions de surface n'expliquent pas l'autocatalyse. Ils ont donc postulé que la réaction de décomposition était homogène mais qu'elle était rehaussée par la présence de carbone.

L'équipe de Chen a prouvé que l'autocatalyse montrée par les courbes n'était pas exclusivement due à la présence de carbone déposé. Pour cela, elle a mené des expériences successives et brèves de pyrolyse dans un même réacteur. Le fait que les expériences soient courtes donne l'assurance qu'il n'y a pas de carbone formé. Ce postulat est renforcé par le fait qu'aucune accumulation de

carbone n'a été remarquée une fois la manipulation terminée. Tout comme pour les expériences où on laisse le carbone se déposer, la conversion du méthane en fonction du temps suit une courbe exponentielle. C'est donc dire qu'il y a de l'autocatalyse même en l'absence de carbone déposé. La conclusion de Chen est donc que ce n'est pas uniquement le carbone déposé qui est responsable de l'autocatalyse. Ils suggèrent deux pistes pour expliquer le phénomène. La première veut qu'il y ait formation d'un nuage de carbone en fumée possédant une très haute surface spécifique. Ce nuage catalyserait la réaction et serait expulsé à chaque purge. L'autre alternative est qu'il y a formation d'une espèce intermédiaire catalytique entre le carbone et le méthane. Cette espèce serait capable d'accélérer la décomposition du méthane. Ils ne fournissent cependant pas de suggestion quant à la nature de ce composé.

Dean a fait une analyse systématique de la concentration de l'éthane, l'éthène et de l'éthyne en fonction du temps selon deux références de la littérature (données expérimentales) et deux mécanismes. Il a construit le mécanisme 2 en ajoutant au mécanisme 1 des réactions avec les C₅, particulièrement les molécules cycliques (cyclopentadiène et cyclopentadiényle). Selon les données qu'il a recueillies, le mécanisme 2 suit de façon beaucoup plus précise l'évolution des différentes concentrations en fonction du temps que le mécanisme 1. La différence est notable lorsque l'autocatalyse commence à se manifester. Il explique donc l'autocatalyse par des réactions des différents hydrocarbures (CH₄, C₂H₆, C₂H₄...) avec un radical cyclopentadiényle. Cette réaction produirait des radicaux méthyls supplémentaires qui sont à la base de la réaction de décomposition.



L'effet de la catalyse par le cyclopentadiène est non seulement de produire des radicaux méthyls, mais en plus, la régénération du cyclopentadiényle à partir du cyclopentadiène libère un hydrogène atomique qui est encore plus réactif que le radical méthyl. L'autocatalyse commencerait à partir du moment où le cyclopentadiényle est formé.

Il apparaît cependant qu'il faut tenir compte des réactions avec la paroi. Bien que Palmer et Eisenberg et Bliss ont affirmé que les réactions de surface n'ont pas d'importance, leurs expérimentations limitées manquent de profondeur. Ils n'ont expérimenté qu'un seul type de surface, soit le quartz. Probablement que les résultats auraient été fort différents s'ils avaient utilisé le nickel ou l'acier inoxydable. Il apparaît selon les études de Albright et Marek (1988) que certaines surfaces dites catalytiques auraient la capacité de promouvoir la formation de carbone. Cet effet est particulièrement senti à basse température (400 - 1 050 °C). On retrouve alors jusqu'à 1-2% massique de métal dans les filaments de carbone pris sur la paroi. Par contre, le phénomène n'est pas rencontré sur les surfaces non-catalytiques telles le verre ou les surfaces aluminisées. Les expériences de Fang et Yeh (1981) ont montré que les surfaces de $\text{ThO}_2/\text{SiO}_2$ auraient un effet catalytique remarquable sur la pyrolyse du méthane. Holmen cite également les résultats de van der Zwet selon lesquels la conversion et la sélectivité données par les surfaces catalytiques dans la pyrolyse du méthane sont principalement affectées par la surface spécifique de celles-ci et non pas par leur nature. Une haute surface spécifique donnerait un carbone plus graphitique.

Il ressort que la pyrolyse du carbone se déroule selon un processus d'autocatalyse indépendant de la présence de carbone déposé. Il semble que l'autocatalyse provienne de la formation de C_5 cycliques pouvant produire des radicaux CH_3 et H . Par contre cette conclusion provient d'une étude mécanistique et n'a pas été vérifiée en laboratoire. Certaines surfaces ont la capacité de catalyser la pyrolyse du méthane, notamment les surfaces métalliques. L'effet catalytique est surtout relié à la surface spécifique du catalyseur plutôt qu'à sa nature même.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- Albright, L. F., Marek, J. C. (1988) *Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 27, p. 755- 759.
- Back, M. H., Back, R. A. (1983) *Thermal decomposition and reactions of methane*, Pyrolysis : Theory and Industrial Practice, p. 1-24.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B. (1994) *Mechanism of Carbon Black formation*, Carbon black 2nd edition, New York, Marcel Dekker, p. 67 - 84.
- Bertrand, C., Delfau, J. L. (1985) *Mechanism of soot formation in hydrocarbon flames*, Combustion Science and Technology, 44, p. 29.
- Bonne, U., Homann, K. H., Wagner H. G. (1965) *Carbon formation in premixed flames*, 10th Symposium on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, p. 503.
- Burcat, A., Lifshitz, A. (1970) *Homogeneous exchange reaction : $CD_4 + CH_4 \rightarrow CD_3H + CH_3D$* , Journal of Chemical Physics, Vol. 52, p. 3613 - 3618.
- Chen, C.-J., Back, M. H., Back, M. H. (1975) *The thermal decomposition of methane*, Canadian Journal of Chemistry Vol. 53, p. 3580 - 3590.
- Cole, J.A., Bittner, J.D., Longwell, J. P., Howard, J. B. (1984) *Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames*, Combustion and Flame, vol. 56, p. 51 - 70.
- Dean, A. M. (1990) *Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 94, No 4, 1432 - 1439.
- Delfau, J. L., Vovelle, C. (1984) *Mechanism of soot formation in premixed C_2H_2/O_2 flames*, Combustion Science and Technology, Vol. 41, p. 1 - 15.
- Drost, H., Klotz, H.-D., Schulz, G., Spangenberg, H. -J. (1985) *The influence of hydrogen on the kinetics of plasmapyrolytic methane conversion*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 5, No 1, p. 55 - 65.
- Einsenberg, B., Bliss, H. (1967) *Kinetics of methane pyrolysis*, Chemical Engineering Progress Symposium Series, American Institute of Chemical Engineers, New York, Vol. 63, no 72, p. 3 - 17.
- Frenklach, M. Yuan, T., Ramachandra, M. K., (1987) *Shock tube and modeling study of soot formation in mixtures of hydrocarbons*, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Vol. 32, no 3.

- Fang, T., Yeh, C. (1981) *Interactions of methane with ThO₂/SiO₂ surface at 1073 K*, Journal of Catalysis, Vol. 69, no 1, p. 227 - 229.
- Holmen, A., Olsvik, O., Rokstad, O. A. (1994) *Pyrolysis of natural gas : chemistry and process concepts*, Fuel processing technology 42, p. 249 - 267.
- Howard, J. B. (1969) *On the mechanism of carbon formation in flames*, 12th symposium (int'l) on combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, p. 877 - 887.
- Kazakov, A., Wang, H., Frenklach, M. (1995) *Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar* Combustion and Flame, Vol. 100, No1, p. 111 - 120
- Kevorkian, V. Heath C. E., Boudart, M. (1959) *The decomposition of methane in shock waves*, Journal of Physical Chemistry Vol. 64, p. 964 - 968.
- Lahaye, J., Prado, G. (1975) *MECHANISM OF NUCLEATION AND GROWTH OF CARBON BLACK*, American Chemical Society, Vol. 20, no 2, p. 389-396.
- Palmer H. B., Hirt, T. J. (1963) *The activation energy for the pyrolysis of methane*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 67, p. 709 - 711.
- Palmer, H. B., Cullis C. F. (1965) *Chemistry and Physics of Carbon*, New York, Vol. 1, P. L. Walker Jr ed. Marcel Dekker, p. 266.
- Palmer, H. B., Lahaye, J. Hou, K. C. (1968) *On the kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system*, Journal of Physical Chemistry, Vol. 72, No 1p. 348 - 353.
- Porter, G. (1953) *Carbon formation in the combustion wave*, 4th Symposium (int'l) on Combustion, Combustion Institute, p.248 - 252.
- Shantarovich, P. S., Pavlov, B. V. (1962) *Thermal cracking of methane*, International Chemical Engineering, Vol. 2, No 3, p. 415 - 418.
- Steacie, E. W. R. (1954) *Atomic and free radical reactions*, 2nd edition, Vol. 1 Rheinold New-York.
- Tesner, P. A., Shurupov, S. V. (1993) *Soot formation from acetylene-benzene mixture*, Combustion Science and Technology, Vol. 92, p. 61 - 67
- Westmoreland, P. R. (1987) *Prediction of kinetics for C₄ species which formed from benzene*, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Vol. 32, no 3, p.480 - 487.

Yano, T., Kuratani, K. (1968) *Initiation step of methane pyrolysis*, Bulletin of the Chemical Society of Japan Vol. 41, no 4 p. 799 - 803.

3. ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE

À partir d'un mécanisme réactionnel modélisant le système étudié, il est possible d'effectuer des simulations thermodynamique et cinétique. Ces deux études sont complémentaires. Alors que la thermodynamique renseigne sur la composition de l'écoulement à l'équilibre, la cinétique montre le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre.

3.1 Thermodynamique

Les simulations thermodynamiques ont été effectuées à l'aide d'un logiciel développé à l'Université de Sherbrooke par M. Lantagne, M. Marcos et M. Cayrol (1998) adaptée aux conditions plasmas par le CRTP. Ce logiciel se nomme ÉQUILIB. Il calcule la fraction molaire ou massique d'un système à l'équilibre selon la minimisation de l'énergie de Gibbs. L'équilibre est atteint dans une réaction chimique lorsqu'il n'y a plus de variation dans les réponses en fonction du temps. Cet équilibre correspond à un réagencement des atomes pour minimiser l'énergie de Gibbs du système.

Afin de procéder au calcul, le logiciel doit avoir en banque la liste des espèces impliquées dans la réaction ainsi que leur énergie libre de Gibbs en fonction de la température. Ces données doivent être fournies par l'utilisateur. Elles peuvent être tirées de banques de données telles JANAF et TRC. L'utilisateur doit également fournir la composition de l'écoulement à traiter et la plage de températures désirée. Le logiciel décompose les molécules d'entrée en éléments et les réagencent en molécules ou les laissent en éléments de façon à minimiser l'énergie libre de Gibbs totale du système pour des intervalles de température couvrant la plage désirée.

La fiabilité des résultats dépend donc de deux facteurs, soit la qualité du modèle réactionnel proposé et la précision des banques de données sur la plage de températures utilisée. En fait, le modèle réactionnel ne sert qu'à fournir une liste de composés pouvant être formés et pouvant prendre part à l'équilibre. Avec un ou plusieurs modèles, l'utilisateur doit établir une liste détaillée des espèces susceptibles d'être formées sur la plage de température. Ensuite, il doit

trouver dans la littérature l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température pour ces espèces. Les résultats des simulations thermodynamiques se présentent sous la forme d'un graphique dont l'ordonnée représente la fraction massique (ou molaire) alors que l'abscisse représente la température. La plage de températures simulée s'étend de 300 K à 5 000 K alors que la limite inférieure de la fraction massique est de 10^{-4} pour la présentation des courbes. Cette dernière limite est fixée arbitrairement.

L'étude thermodynamique permet de donner une première vision de la faisabilité d'une réaction chimique. On peut y voir les plages de températures où le produit désiré est favorisé selon la thermodynamique. Par contre, il est important de noter qu'il s'agit d'une première approximation. Il est possible d'opérer un procédé en continu sans que l'équilibre chimique soit atteint. Par exemple en utilisant une opération de trempe. À ce moment on fige la composition chimique d'un écoulement dans un certain état ne correspondant pas nécessairement à la concentration à l'équilibre. Ainsi, il est possible d'obtenir des concentrations plus élevées ou plus basses de certains composants selon le moment de la trempe et les réactions en jeu. On ne peut donc pas statuer sur la faisabilité d'un procédé sur une simple étude thermodynamique mais il s'agit d'une première itération valable.

3.1.1 Méthode de calcul

Le logiciel ÉQUILIB est en fait un programme permettant la minimisation de la fonction de l'énergie libre de Gibbs avec des contraintes relatives au bilan de masse. L'énergie libre de Gibbs peut s'écrire comme suit :

$$(G_t)_{T,P} = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (3.1)$$

Le problème est donc de trouver les différents n_i de façon à minimiser G_t . On peut relier directement l'énergie partielle molaire de Gibbs au potentiel chimique :

$$G_i = \mu_i \quad (3.2)$$

L'énergie libre de Gibbs étant une propriété thermodynamique extensive, on peut trouver sa valeur totale en sommant les valeurs partielles.

$$G_t = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.3)$$

Le potentiel chimique d'une espèce peut être représenté par rapport à un état de référence μ_o choisi arbitrairement.

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln(f_i/f_i^\circ) \quad (3.4)$$

f_i = fugacité partielle de l'espèce i à T , P

f_i° = fugacité partielle de l'espèce i à T , P de référence

En substituant l'équation 3.4 dans 3.3, on arrive à :

$$G_t = \sum_i n_i (G_i^\circ + RT \ln(f_i/f_i^\circ)) \quad (3.5)$$

Pour un mélange gazeux parfait à des températures élevées et à une pression près d'une atmosphère on arrive à :

$$G_t = \sum_i n_i (G_i^\circ + RT \ln(n_i/n_i^\circ) + \ln P) \quad (3.6)$$

où P est la pression en atmosphère.

Comme dans notre système il y a possibilité d'avoir des espèces solides, il faut ajouter un terme les prenant en compte. L'équation 3.6 devient ainsi :

$$G_t = \sum_i n_i (G_i^\circ + RT \ln(n_i/n_i^\circ) + \ln P) + \sum_s n_s G_s^\circ \quad (3.7)$$

Cette équation correspond à la fonction à minimiser par ÉQUILIB.

3.1.2 Banque de données

Pour le système carbone - hydrogène - argon, la banque de données fournie à ÉQUILIB comporte 56 composés. Ces composés représentent les réorganisations possibles des éléments d'hydrogène et de carbone les plus favorisés pour la plage de températures étudiée. Le choix de ces composés est basé sur l'étude des différents mécanismes présentés dans la littérature dont ceux de Chen et coll. (1976), Yu et Girshick (1994), Holmen et coll. (1995) et sur les précédentes études thermodynamiques du système Ar-C-H dont celles de Laflamme (1988) et Bergeron (1995).

TABLEAU 3.1 : COMPOSÉS UTILISÉS POUR LES SIMULATIONS THERMO-DYNAMIQUES DU SYSTÈME AR-C-H

Formule de l'espèce	Nom de l'espèce	Plage de T (K)	Référence
Ar	argon	0 - 6000	JANAF
C	carbone	0 - 6000	JANAF
C ₂	carbone	0 - 6000	JANAF
C ₃	carbone	0 - 6000	JANAF
C ₄	carbone	0 - 6000	JANAF
C ₅	carbone	0 - 6000	JANAF
CH	méthylidyne	0 - 6000	JANAF
CH ₂	méthylène	0 - 6000	JANAF
CH ₃	méthyle	0 - 6000	JANAF
CH ₄	méthane	0 - 6000	JANAF
C ₂ H	éthynyle	0 - 6000	JANAF
C ₂ H ₂	éthyne (acétylène)	0 - 1500	TRC
C ₂ H ₄	éthène (éthylène)	0 - 6000	JANAF
C ₂ H ₅	éthyle	0 - 3000	TRC
C ₂ H ₆	éthane	300 - 1500	TRC
C ₃ H		300 - 6000	Duff & Bauer
C ₃ H ₃		300 - 6000	Duff & Bauer

C_3H_4	propadiène	300 - 6000	Duff & Bauer
C_3H_4	méthylacétylène	300 - 6000	Duff & Bauer
C_3H_6	propène	0 - 3000	TRC
C_3H_6	cyclopropane	0 - 1500	TRC
C_3H_7	n-propyle	0 - 3000	TRC
C_3H_8	propane	0 - 1500	TRC
C_4H	diacétylényle	0 - 6000	JANAF
C_4H_2	diéthyne (diacétylène)	300 - 6000	Duff & Bauer
C_4H_3		300 - 6000	Duff & Bauer
C_4H_6	1-butyne	0 - 3000	TRC
C_4H_6	1,3-butadiène	0 - 1500	TRC
C_4H_6	cyclobutène	0 - 1500	TRC
C_4H_6	1,2-butadiène	0 - 1500	TRC
C_4H_8	1-butène	0 - 3000	TRC
C_4H_8	cyclobutane	0 - 1500	TRC
C_4H_9	n-butyle	0 - 3000	TRC
C_4H_{10}	n-butane	0 - 1500	TRC
C_4H_{10}	i-butane	0 - 1500	TRC
C_5H_6	1-3 Cyclopentadiène	0 - 1500	TRC
C_5H_8	1-pentyne	0 - 1500	TRC
C_5H_8	1,2-pentadiène	0 - 1500	TRC
C_5H_8	cyclopentène	0 - 1500	TRC
C_5H_{10}	1-pentène	0 - 1500	TRC
C_5H_{10}	cyclopentane	0 - 1500	TRC
C_5H_{11}	n-pentyle	0 - 3000	TRC
C_5H_{12}	n-pentane	0 - 1500	TRC
C_6H_2	triacétylène	0 - 1500	TRC
C_6H_5	radical benzénique	0 - 3000	TRC
C_6H_6	benzène	0 - 1500	TRC

C_6H_{14}	hexane	0 - 1500	TRC
C_7H_7	4-méthylphényle	0 - 6000	TRC
C_7H_8	toluène	0 - 1500	TRC
C_7H_{16}	heptane	0 - 1500	TRC
C_8H_{10}	éthylbenzène	0 - 2000	TRC
$C_{10}H_8$	naphtalène	0 - 3000	TRC
$C_{12}H_{10}$	biphényle	0 - 1500	TRC
$C_{14}H_{10}$	anthracène	0 - 1500	TRC
$C_{14}H_{10}$	phénantrène	0 - 1500	TRC
H	hydrogène atomique	0 - 6000	JANAF
H ₂	hydrogène	0 - 6000	JANAF

Du tableau précédent, on voit que les références de température disponibles ne sont pas toujours les mêmes. Pour ce qui est de la limite basse, elle joue entre 0 et 300 K. Elle a peu d'influence sur les résultats puisque la plage intéressante de température est au-delà de 700 K. Par contre, il faut tenir compte de la limite haute de 1 500 et 3 000 K pour certains composés, lors de l'interprétation des résultats. Dans la plupart des cas, ça ne pose pas de problème puisque le composé a déjà disparu avant d'arriver à la limite supérieure de sa plage de température.

L'écoulement d'entrée est constitué de 120 slpm d'argon, 9 slpm d'hydrogène et 20 slpm de méthane pour les simulations avec hydrogène. Pour les simulations sans hydrogène le débit d'argon a été haussé à 130 slpm alors que le débit de méthane est resté constant à 20 slpm.

La présence de ces trois composés de départ suppose que le jet est parfaitement mélangé et que chacun d'entre eux peut prendre part aux réactions menant à l'équilibre. Cela ne représente pas tout à fait la complexité du réacteur étant donné que d'une part l'hydrogène ne se retrouve initialement que dans le gaz de gainage et que son taux de pénétration dans les zones de réaction est inconnu. D'autre part, l'efficacité de mélange du méthane à l'intérieur du réacteur est incertaine. Il est donc impossible d'affirmer que le mélange réactionnel est homogène. Il est difficile d'estimer l'influence de l'hétérogénéité de la diffusion du méthane puisque pour ceci il

faudrait utiliser un modèle tenant compte des phénomènes de transfert complets avec réactions chimiques, ce qui dépasse largement les objectifs de ce travail.

3.1.1 Présence du carbone

- Système avec carbone

La banque de composés fournie au logiciel comprend, entre autres, l'hydrogène moléculaire et le carbone solide. Or, ces deux composés ont une énergie libre de Gibbs très faible jusqu'à des températures assez élevées. C'est pour cette raison que lors des simulations, ces deux composés sont les seuls affichant une présence significative en deçà de 3 000 K. À ce moment la minimisation est facile et rapide puisque ÉQUILIB peut séparer le méthane en ces deux molécules. Le méthane montre une décomposition totale (moins de 0.01% massique) à 1 500 K. Pour ce qui est de l'argon, comme il ne prend part à aucune réaction sa fraction massique ne change pas. La fraction massique de l'acétylène se présente sous la forme d'un dôme pointu s'étendant entre 1 800 K et 4 800 K avec un sommet au centre à environ 3 % massique. Les autres composés d'importance à plus de 3 000 K sont les C_xH , qui donnent naissance aux C_x gazeux et finalement au carbone solide par condensation, ainsi que l'hydrogène atomique.

Les simulations avec et sans hydrogène sont très semblables pour l'ensemble des composés. Les différences majeures étant évidemment pour les concentrations en hydrogène moléculaire et atomique. Ces résultats bien que thermodynamiquement exacts (corroborés par l'ensemble des études précédentes) ne décrivent pas la situation observée du procédé réel. En effet, lors des essais préliminaires, le rendement typique en carbone solide a rarement dépassé les 50 % bien que la température dans la chambre de réaction n'ait pas dépassé 3 000 K. Il apparaît donc évident que l'équilibre n'était pas atteint. Cette situation peut être due à des transferts thermiques déficients. C'est ce constat qui a mené à une autre série de simulations pour lesquelles le carbone solide a été retiré de la banque de données. Ces résultats présentent des différences majeures avec les précédents. La première étant de toute évidence l'absence de carbone solide et l'apparition d'hydrocarbures légers et polyaromatiques. Les graphiques de l'équilibre thermodynamique avec et sans la présence de carbone sont présentés aux figures 3.1 à 3.4.

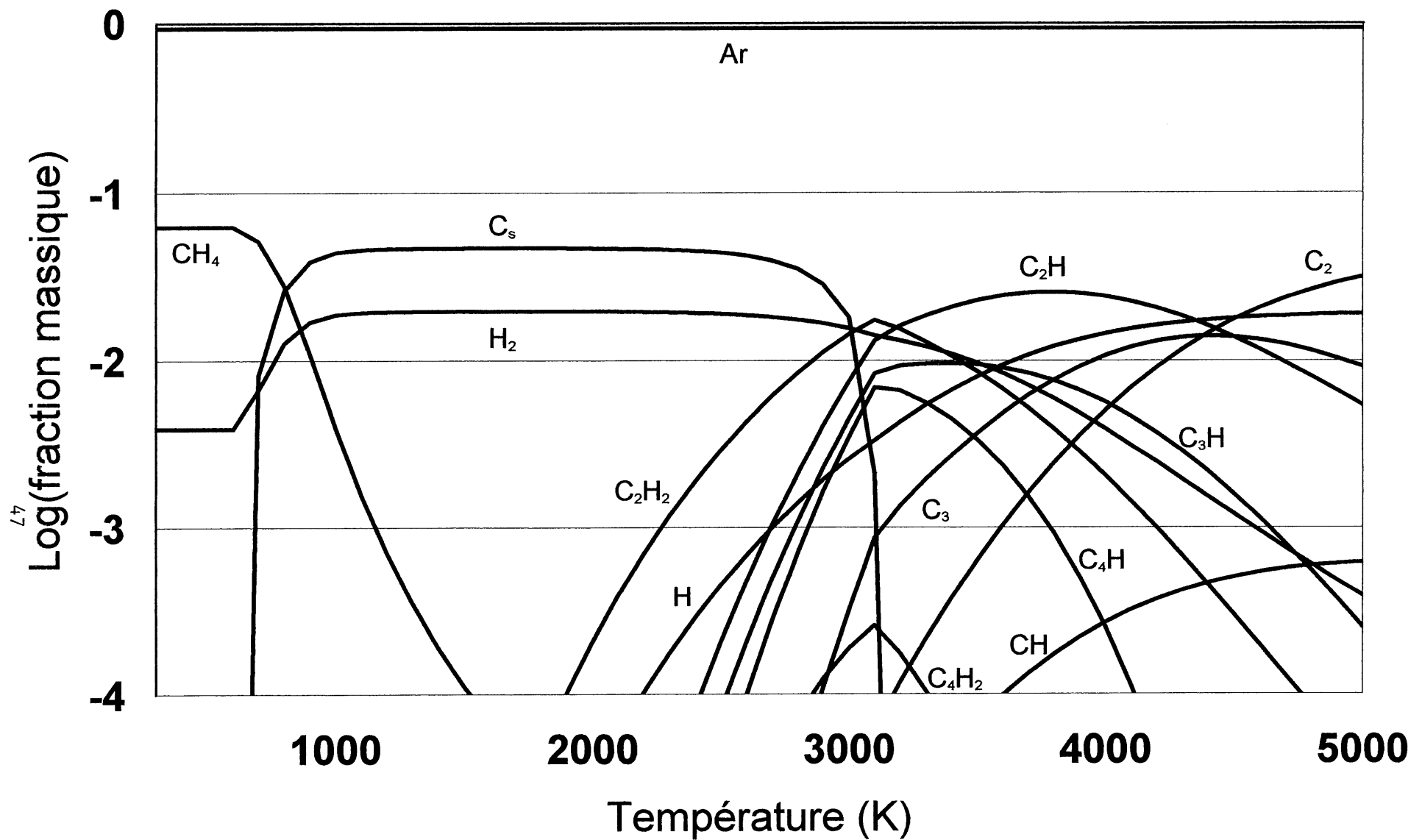


Figure 3.1 : Équilibre thermodynamique avec carbone solide
120 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 10 lpm H₂, 100 kPa

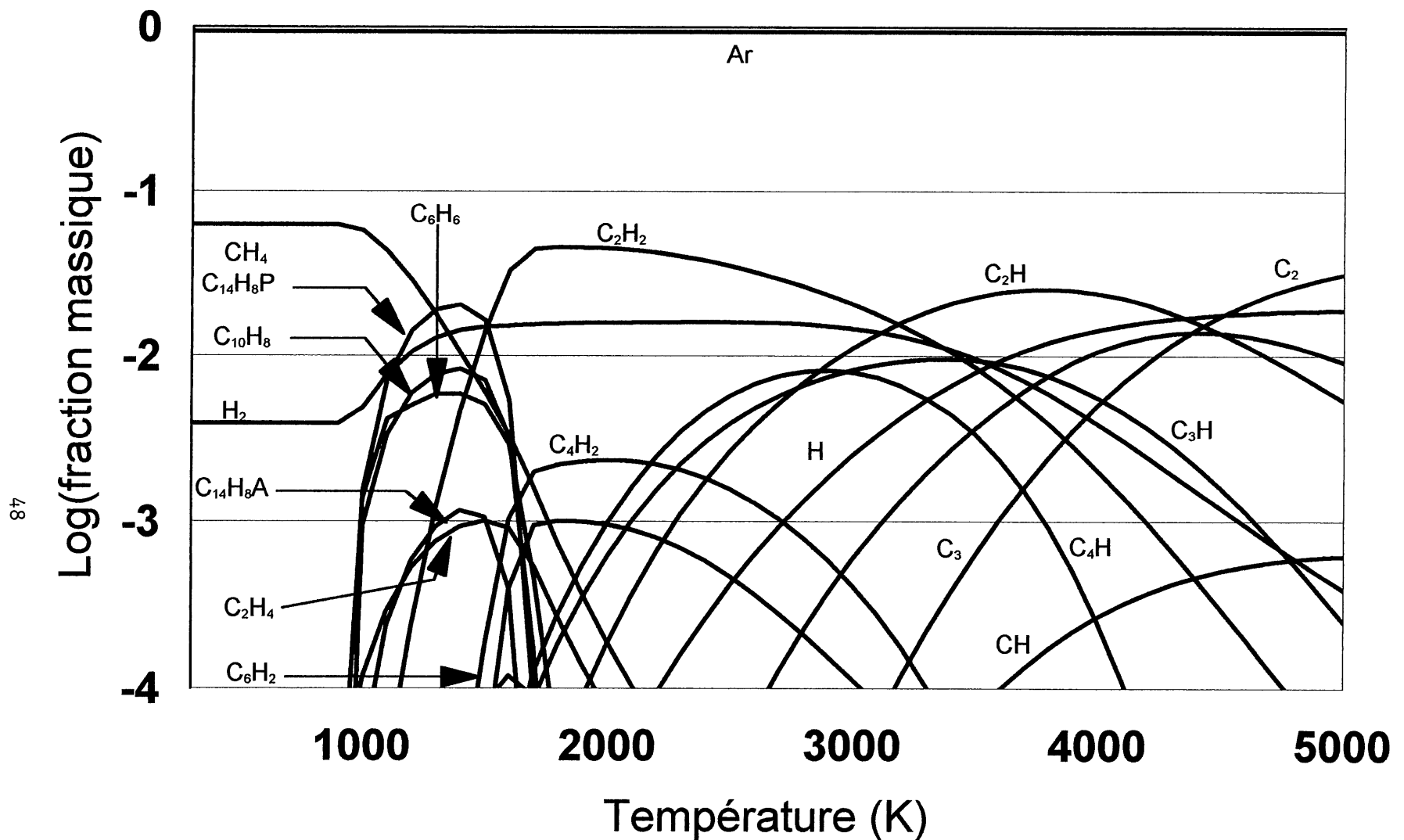


Figure 3.2 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
120 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 10 lpm H₂, 100 kPa

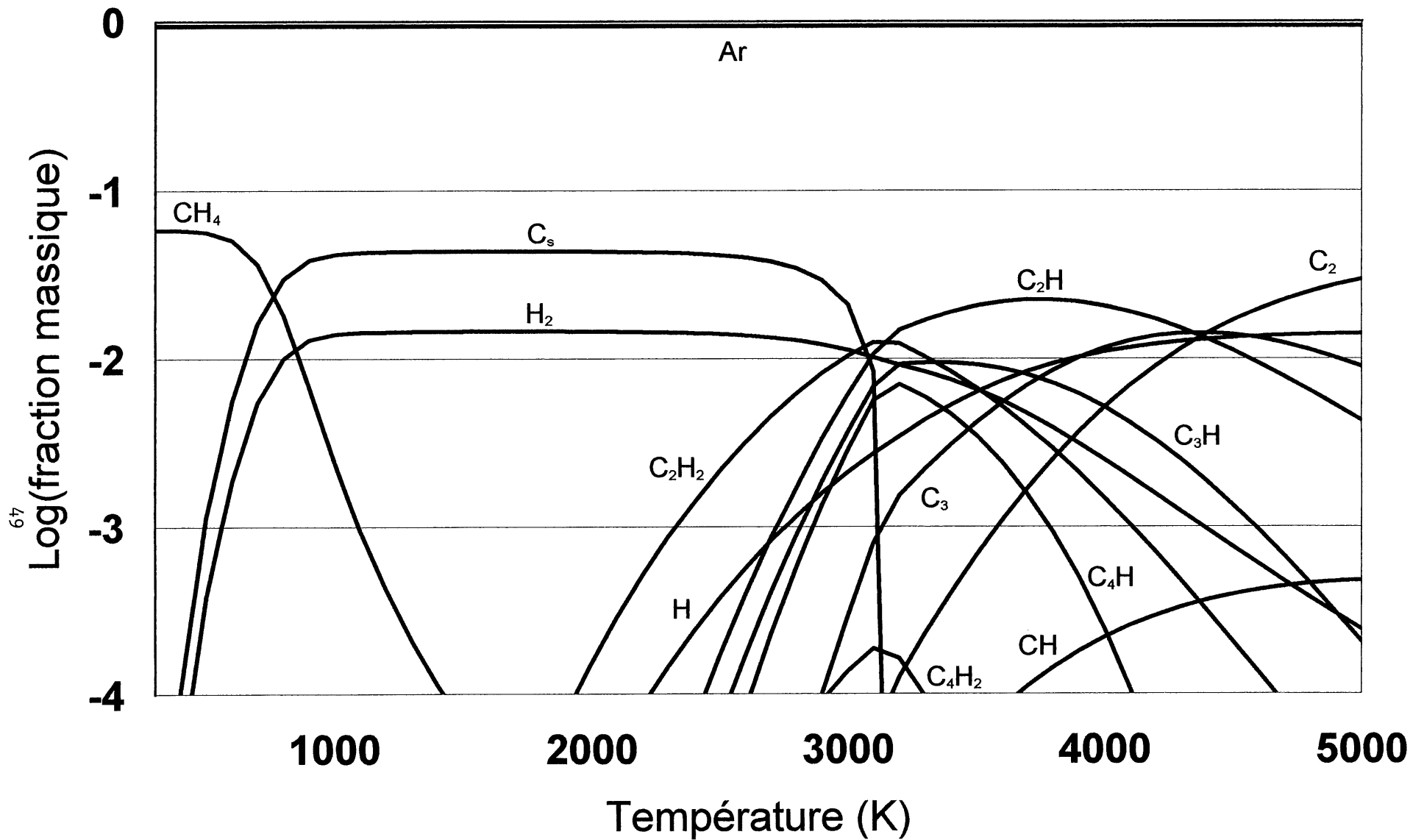


Figure 3.3 : Équilibre thermodynamique avec carbone solide
130 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 100 kPa

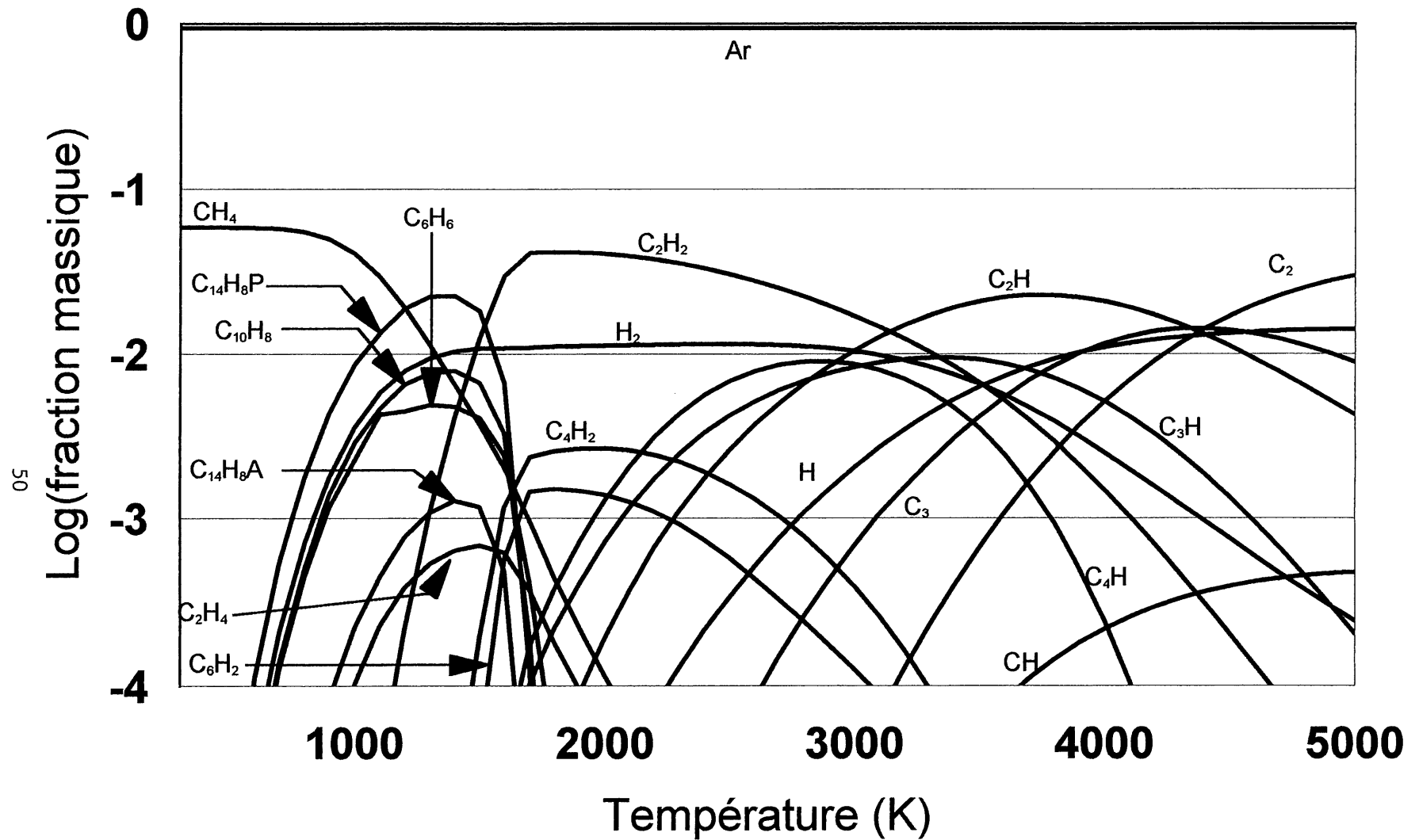


Figure 3.4 : Équilibre thermodynamique sans carbone solide
130 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 100 kPa

- Système sans carbone

Lorsqu'on supprime le carbone, on arrive à une décomposition totale du méthane à une température d'environ 2 000 K. Cette température correspond à la concentration maximum d'éthyne. Le carbone gazeux commence à apparaître à 2 800 K, mais il ne devient important en concentration (fraction massique $> 1\%$) que vers 4 300 K. La formation de polyaromatiques débute à une température d'environ 1 000 K alors que le maximum est à 1 400 K. Pour ce qui est des polyéthynes, le maximum en concentration apparaît entre 1 800 et 2 100 K. La plage de stabilité commune aux polyéthynes et aux polyaromatiques est très réduite puisque les polyéthynes apparaissent alors que les polyaromatiques disparaissent. Ce résultat est important puisqu'il indique la zone de température pour laquelle on peut s'attendre à produire des polyaromatiques qui, s'il faut en croire les différentes théories, sont sur la route vers la formation de carbone solide par pyrolyse du méthane. Il apparaît donc que légèrement au-dessus de 1 800 K, la production de carbone devrait augmenter sensiblement. En-dessous de cette limite les polyaromatiques étant stables, le noir produit risque d'en être contaminé. Également, le temps de stabilisation, qui mène vers la carbone se trouvera raccourci. Ce dernier point mérite d'être regardé plus en détails dans l'étude cinétique du système.

La présence d'hydrogène dans le système sans carbone a pour effet de retarder l'apparition des polyaromatiques et ainsi contracter leur zone de stabilité entre 900 K et 1 800 K. L'ensemble des autres composés ne montrent pas de variations notables.

Il est à noter que ces données sont calculées en supposant l'équilibre thermodynamique sur un système isotherme. Par contre, un réacteur réel impose certains gradients thermiques. Ainsi, il est possible d'avoir une zone centrale très chaude où il y a formation de carbone gazeux, mais il serait surprenant que cette zone soit très large. C'est donc dire que la majorité des particules de carbone serait formée via les polyéthynes et les polyaromatiques. Un autre point à noter est que ces résultats se trouvent à un autre extrême puisqu'ils sous-entendent un rendement nul en carbone. Les résultats des essais expérimentaux laissent croire que la réalité devrait se retrouver quelque part entre ces deux pôles.

3.1.2 Influence de l'hydrogène

Théoriquement, la présence d'hydrogène devrait inhiber la formation de carbone pour des basses températures. En comparant les graphes d'équilibre thermodynamique, on remarque que la présence de l'hydrogène retarde l'apparition des polyaromatiques en comprimant la cloche représentant leur concentration en fonction de la température. De plus, la présence d'hydrogène affecte à la baisse la concentration en polyéthynes. Les courbes du méthane, de l'éthyne et de l'éthène ne sont pas affectées, tout comme celles du carbone gazeux.

Ces observations vont tout à fait dans le même sens que la théorie. En effet, tel que décrit au chapitre précédent, les polyéthynes et les polyaromatiques sont des espèces dont l'implication dans le processus de formation des particules de carbone est indéniable à basse température. Comme leur apparition est retardée de quelques centaines de degrés lorsqu'il y a présence d'hydrogène, il apparaît clairement que l'apparition du carbone solide sera d'autant retardée. Par contre, la température à laquelle ces espèces ont une concentration maximum n'est pas déplacée. Cet optimum demeure toujours dans la région de 1 400 K.

Pour ce qui est de la formation de carbone gazeux, la présence d'hydrogène n'amène aucun changement dans le moment d'apparition. Les températures nécessaires étant élevées pour la formation de ces composés, à ce moment l'hydrogène est simplement transformé en hydrogène élémentaire sans vraiment être consommé dans une réaction. L'hydrogène élémentaire étant stable sur la même plage de température que le carbone gazeux, la stabilité de ce dernier n'est pas affectée. Cela va dans le même sens que la théorie, c'est-à-dire qu'à haute température la présence de l'hydrogène n'affecte pas la pyrolyse du méthane.

3.2 Cinétique

Les simulations cinétiques ont été faites dans le but d'obtenir un estimé sur le temps de stabilisation de la réaction. Cette donnée est importante dans la conception du réacteur puisqu'elle devrait en fixer le volume en fonction des débits de gaz estimés. Comme le produit

désiré est le dernier formé dans la chaîne réactionnelle, le temps de résidence des gaz à l'intérieur du réacteur pourra prendre n'importe quelle valeur au-delà du temps de stabilisation. Par contre, il faut garder en tête les contraintes d'espace au laboratoire.

Les simulations ont été effectuées avec le logiciel CHEMKIN. Ce dernier comprend une bibliothèque d'environ 200 sous-routines FORTRAN qui peuvent, entre autres, calculer des propriétés thermodynamiques, des propriétés de transport et des taux de réaction. La cinétique est calculée pour un système gazeux homogène et isotherme.

Pour démarrer la simulation, il faut fournir au logiciel un ensemble d'équations représentant la cinétique chimique du système. Avec ce modèle, il faut joindre les données cinétique pertinentes, telles l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de façon à ce qu'il puisse calculer le taux de la réaction selon l'équation d'Arrhénius.

$$k_f = AT^b \exp(E/RT) \quad (3.8)$$

CHEMKIN transforme les équations du mécanisme de façon à ce qu'elles soient interprétables (en codes FORTRAN). Il est composé de 4 parties importantes, soient : l'interpréteur, la base de données thermodynamiques, le fichier de liaison et la bibliothèque des sous-routines de phase gazeuse. L'interpréteur lit le mécanisme de l'utilisateur et il extrait les données thermodynamiques des espèces impliquées de la base de données thermodynamiques. Le résultat de l'interpréteur est le fichier de liaison qui contient toute l'information pertinente sur les éléments, les espèces et les réactions du mécanisme. Ce fichier peut être lu par une sous-routine d'initialisation appelée par l'utilisateur.

La valeur des résultats est fonction de la fiabilité du modèle mécanistique et des données cinétiques. La complexité de la réaction rend le choix du modèle crucial. Un modèle ne peut pas être adéquat pour toutes les conditions de température et pression. Il faut le choisir selon l'application visée. Le modèle choisi pour le projet a d'abord été développé pour la déposition d'un film de diamant dans un plasma à partir de méthane. L'avantage de ce modèle est d'être

adapté aux conditions plasmas, donc aux hautes températures et pour une pression atmosphérique. Par contre, il ne comprend que le mécanisme de formation du carbone par condensation du carbone gazeux. La formation des polyacétylènes et des polyaromatiques n'y apparaît pas. Les concentrations données, lorsque le système est stabilisé, correspondent à l'équilibre. Il est possible de comparer les données fournies par les deux approches, soient les approches thermodynamique (minimisation de Gibbs) et cinétique.

Comme pour les simulations thermodynamiques, des essais ont été effectués avec et sans hydrogène dans l'écoulement d'entrée. Il sera donc possible de voir l'effet de cet additif sur les profils de concentration des espèces en fonction du temps et sur le temps de stabilisation de la réaction. Pour chaque simulation, la température doit être spécifiée par l'utilisateur. Le logiciel pose l'hypothèse d'un réacteur isotherme. La plage des températures couverte par les essais va de 2 000 à 6 000 K par des sauts de 1 000 K. L'utilisateur doit également entrer la concentration initiale des composés. Pour être cohérent avec les simulations thermodynamiques et les essais expérimentaux, les simulations cinétiques ont été effectuées en considérant un effluent d'entrée composé de 120 slpm d'argon, 9 slpm d'hydrogène et 20 slpm de méthane. Pour les simulations sans hydrogène, le débit d'argon a été haussé à 130 slpm alors que le débit de méthane est demeuré à 20 slpm. De cette façon la concentration molaire de méthane dans l'effluent reste constante peu importe les simulations.

3.2.1 Temps de stabilisation

Les graphiques des simulations cinétique sont présentés aux figures 3.5 à 3.14. On voit aux figures 3.5 et 3.7 que lorsque la température passe de 2 000 K à 3 000 K (sans hydrogène) le temps de stabilisation diminue de 600 fois pour passer de 300 ms à 0.5 ms. Il est à noter que tous les composés se stabilisent en même temps. Ceci est dû au fait que les réactions impliquées dans la pyrolyse sont imbriquées dans des chaînes et donc la convergence d'un des composés implique la convergence des autres. Si la température est augmentée à 5 000 K (figure 3.11), le temps de stabilisation augmente jusqu'à environ 1 ms. À ce moment c'est la formation du carbone gazeux à

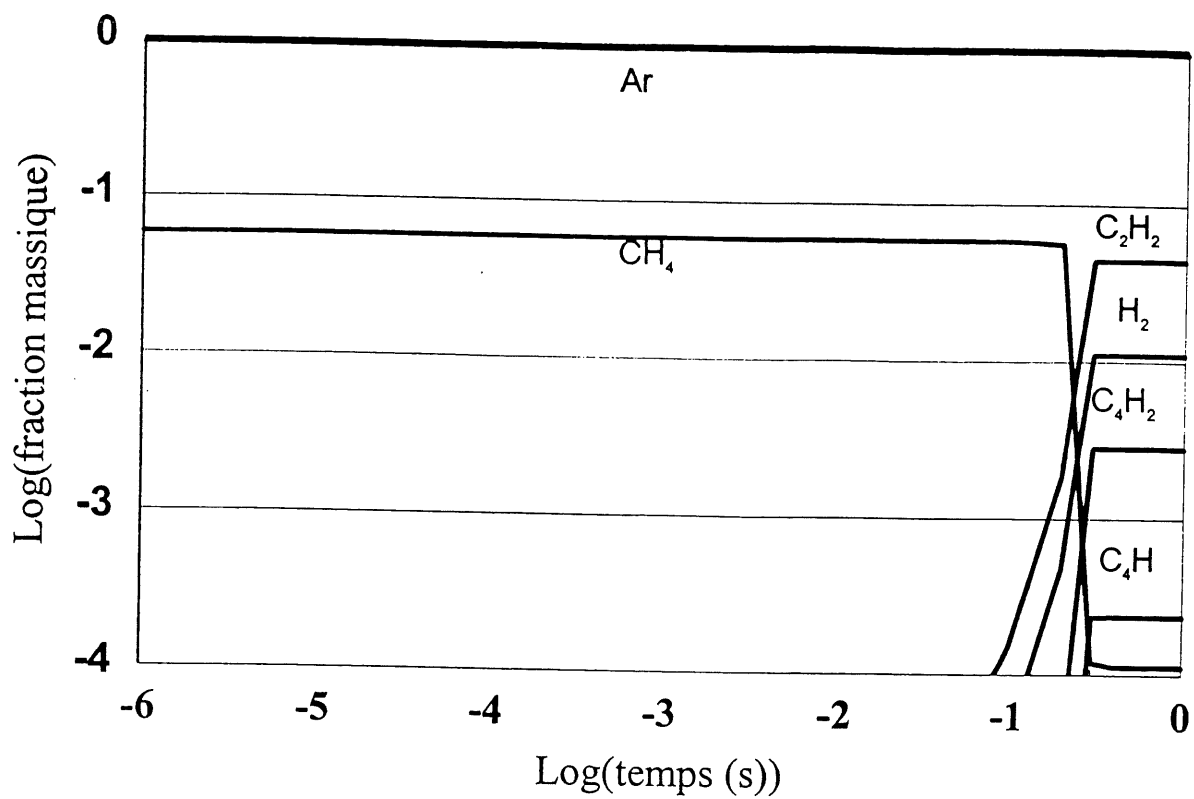


Figure 3.5 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
2000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH₄

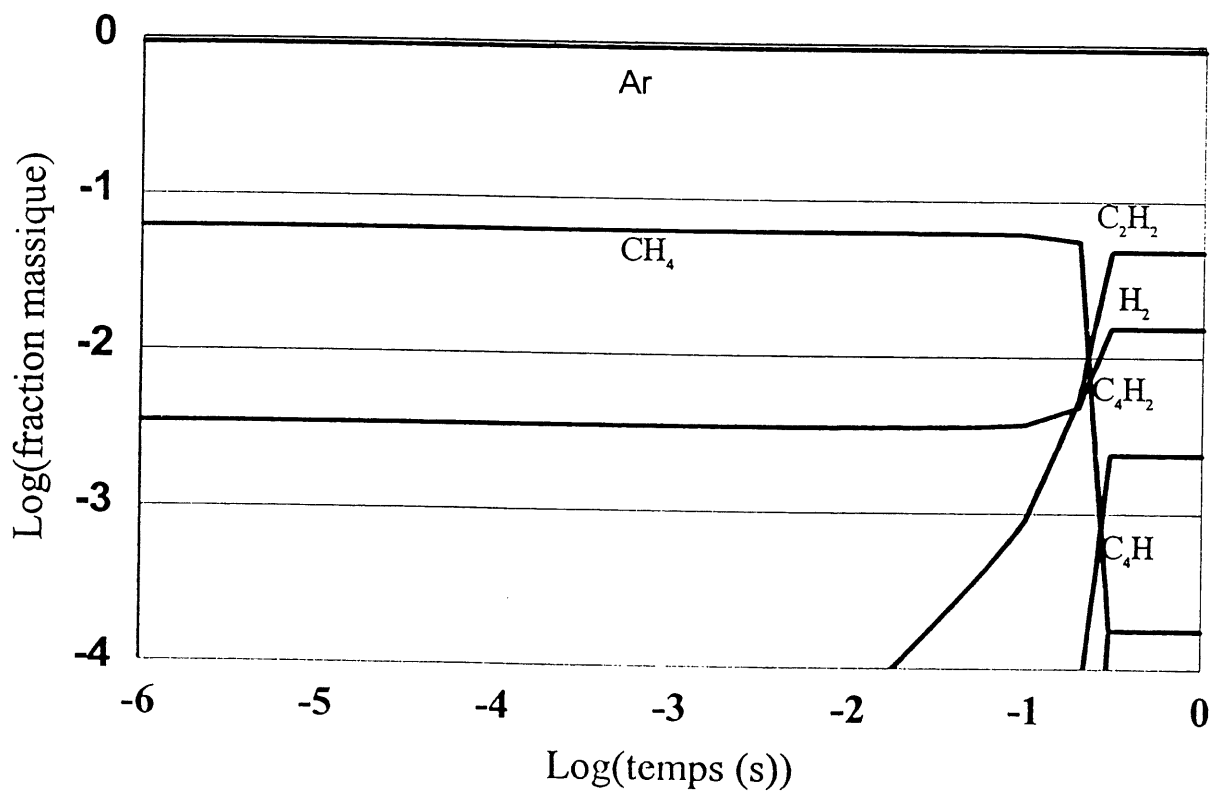


Figure 3.6 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
2000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 10 lpm H₂

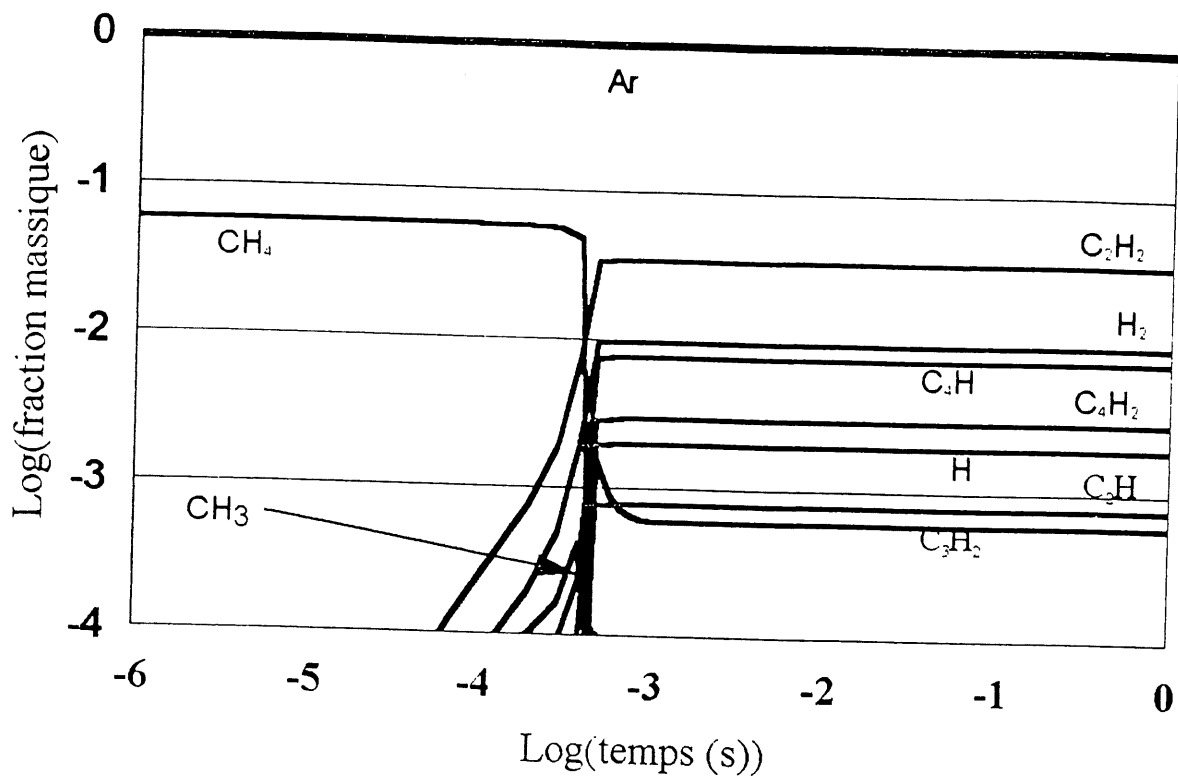


Figure 3.7 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
3000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH_4 , 1 atm

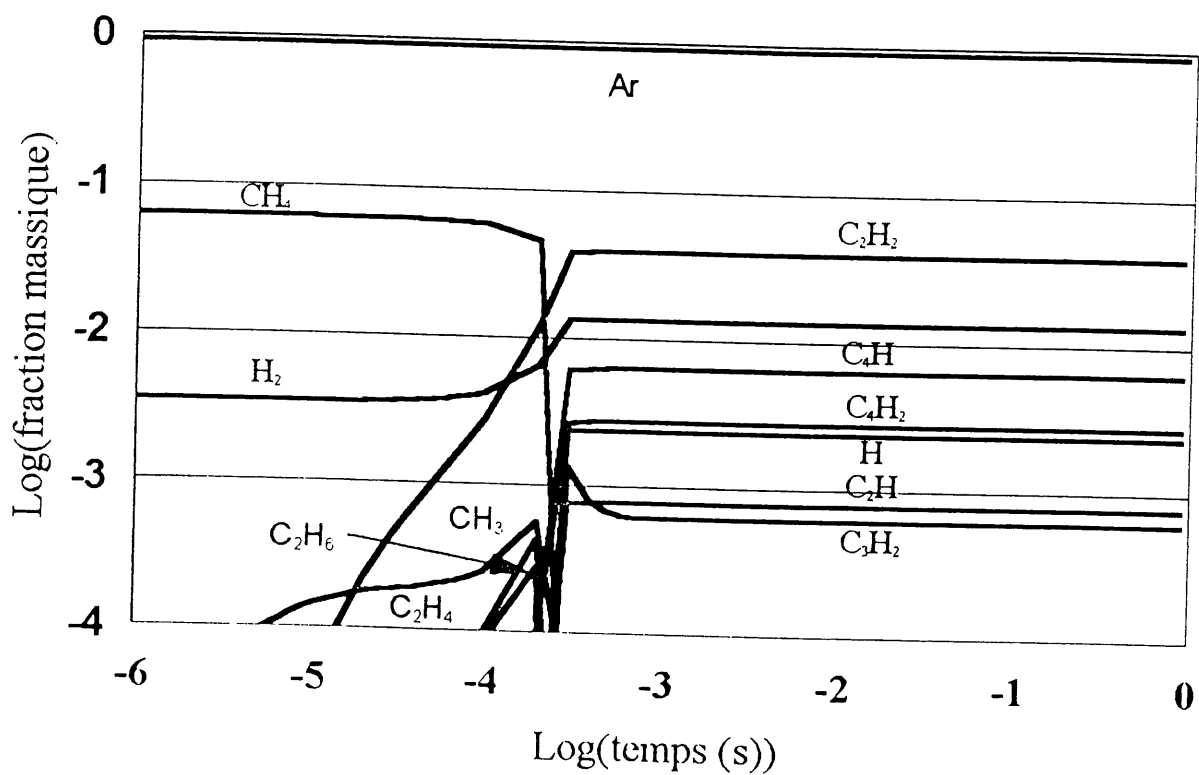


Figure 3.8 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
3000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH_4 , 10 lpm H_2 , 1 atm

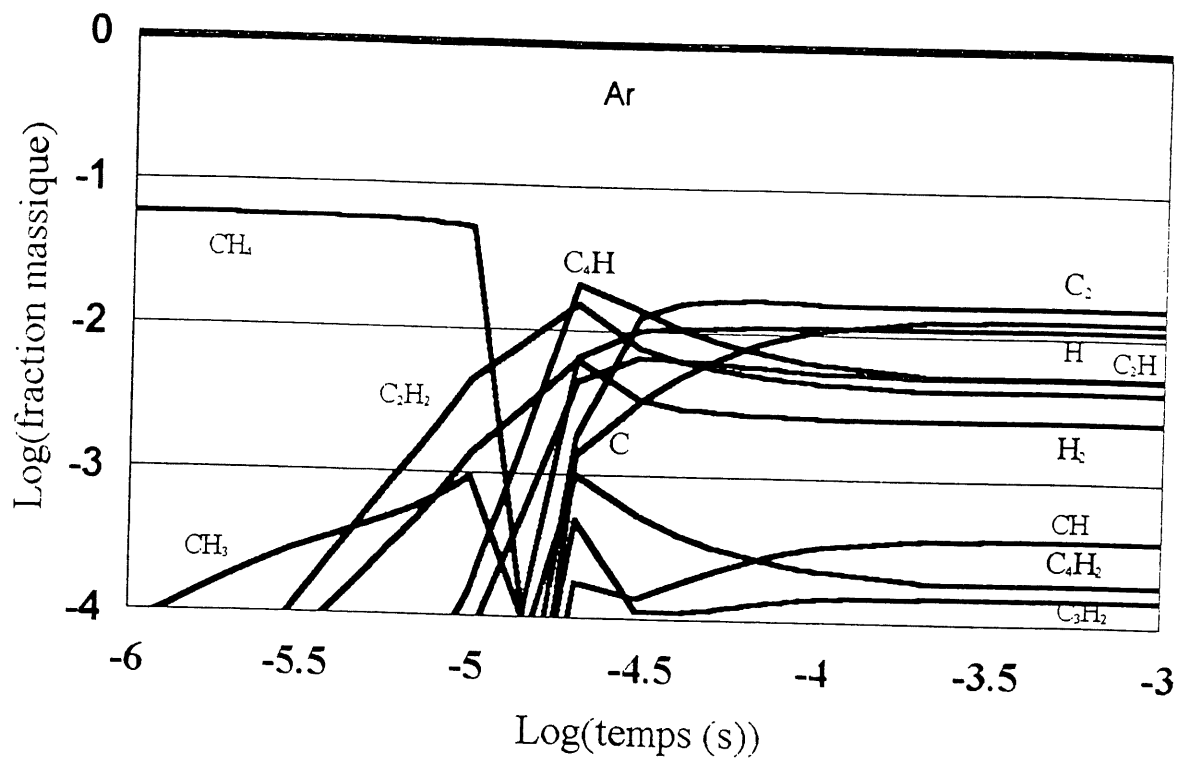


Figure 3.9 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
4000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 1 atm

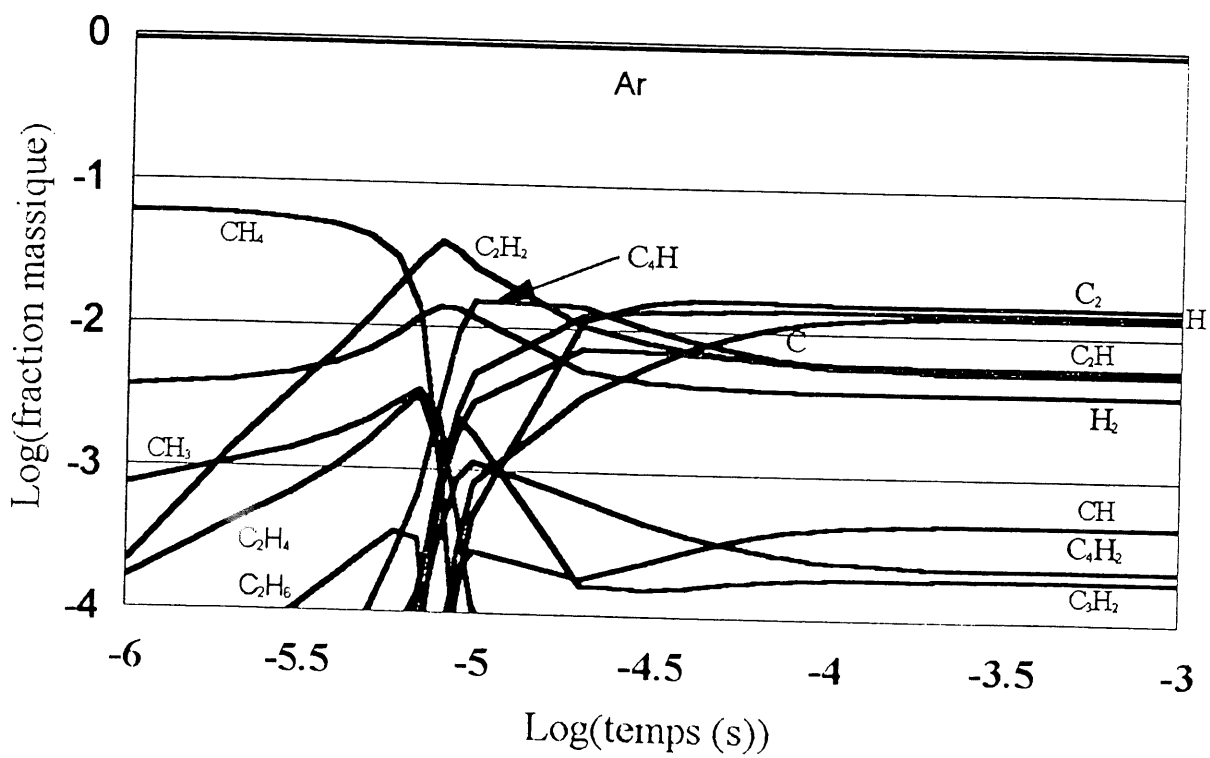


Figure 3.10 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
4000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 10 lpm H₂, 1 atm

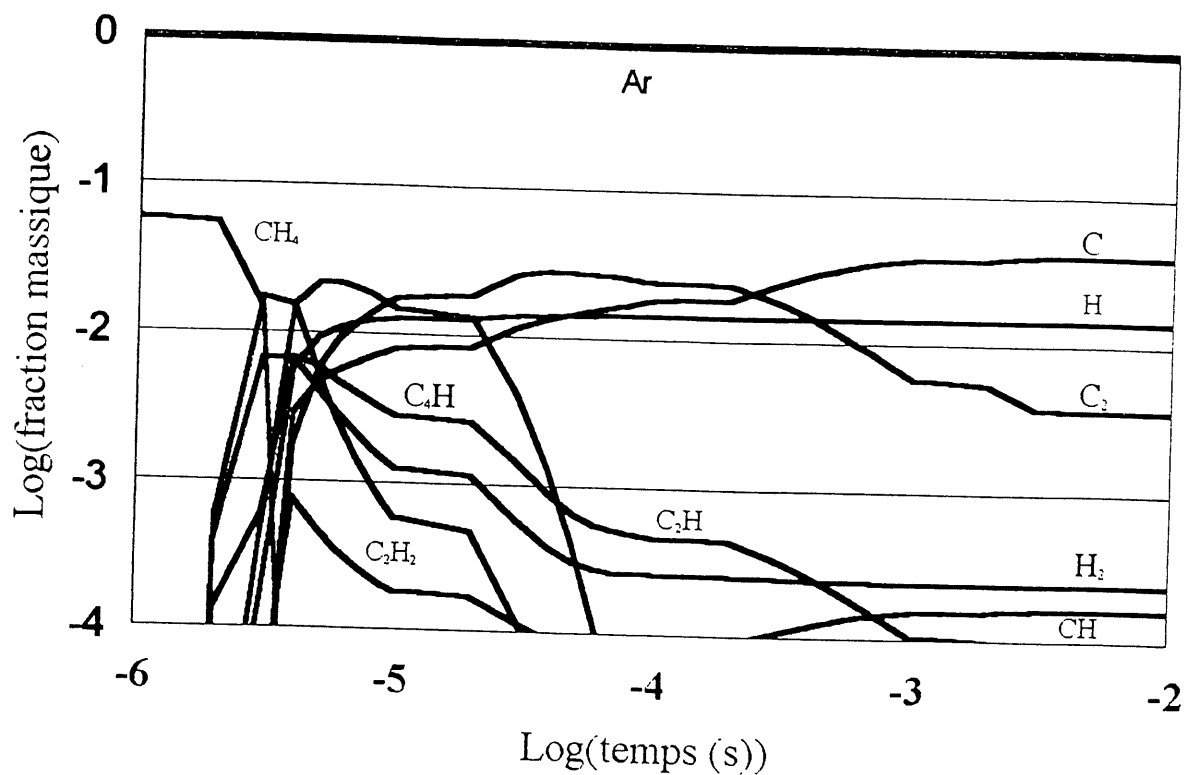


Figure 3.11 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
5000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 1 atm

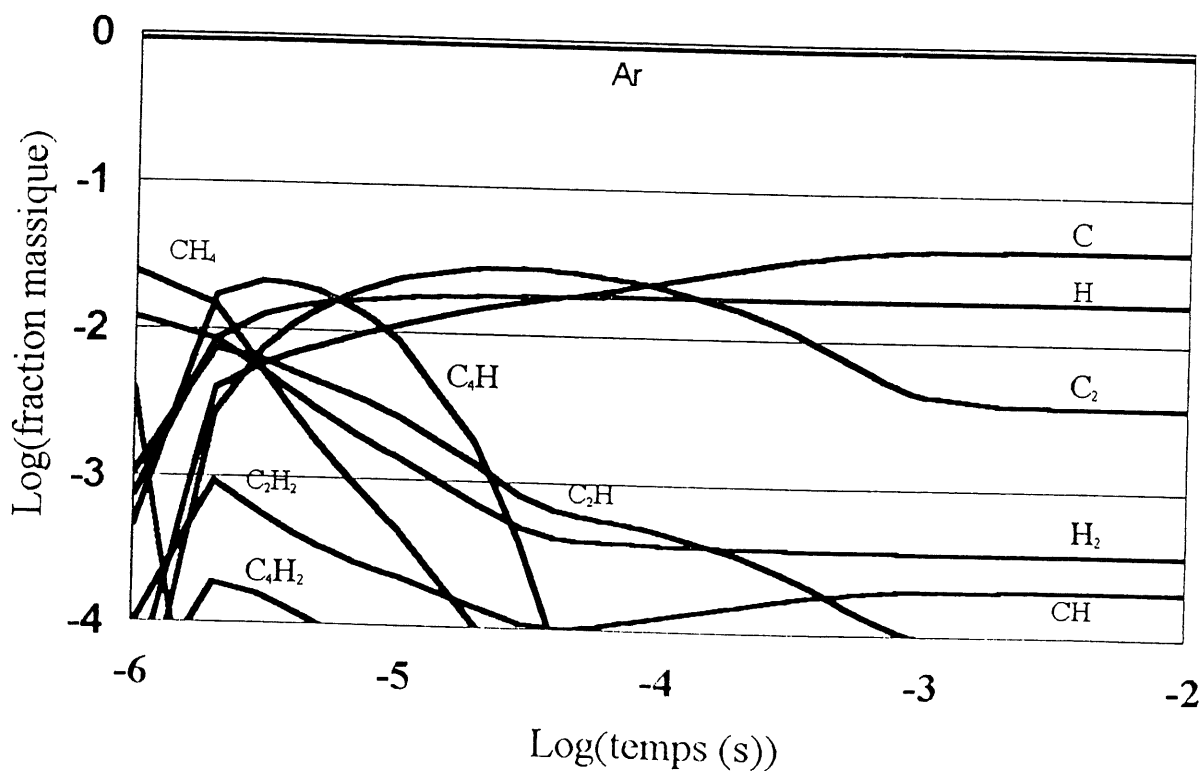


Figure 3.12 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
5000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 10 lpm H₂, 1 atm

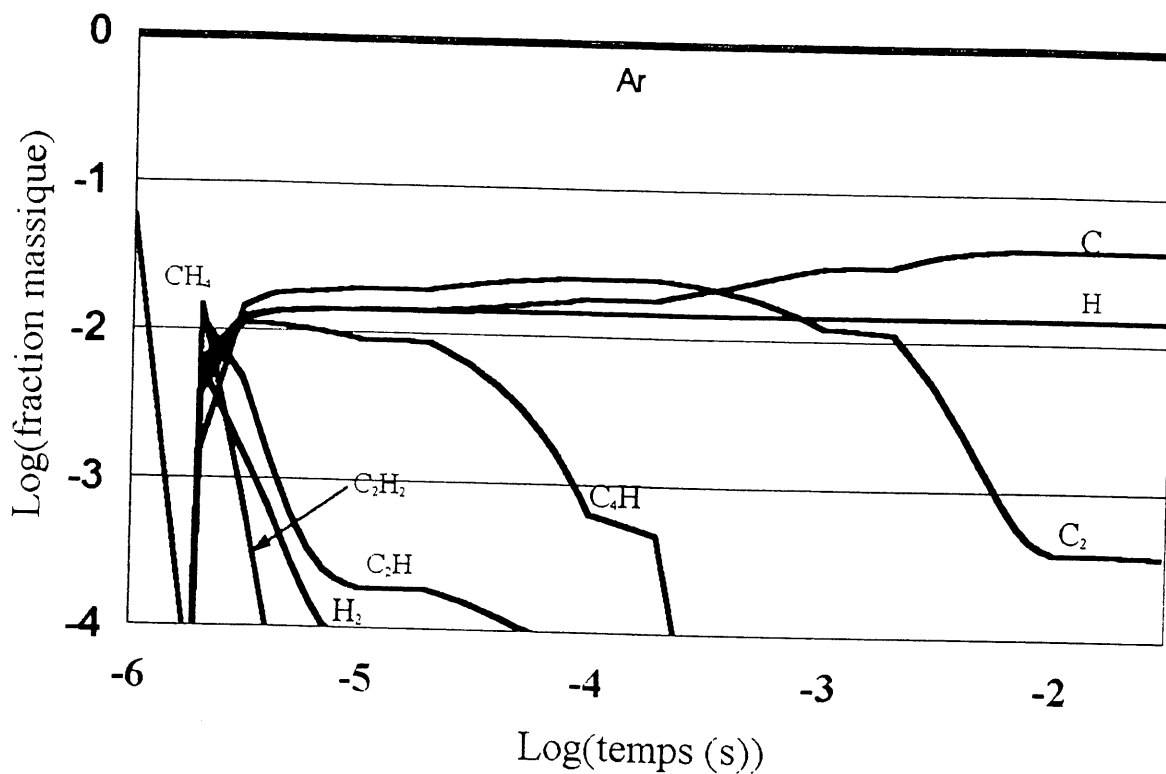


Figure 3.13 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
6000 K, 130 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 1 atm

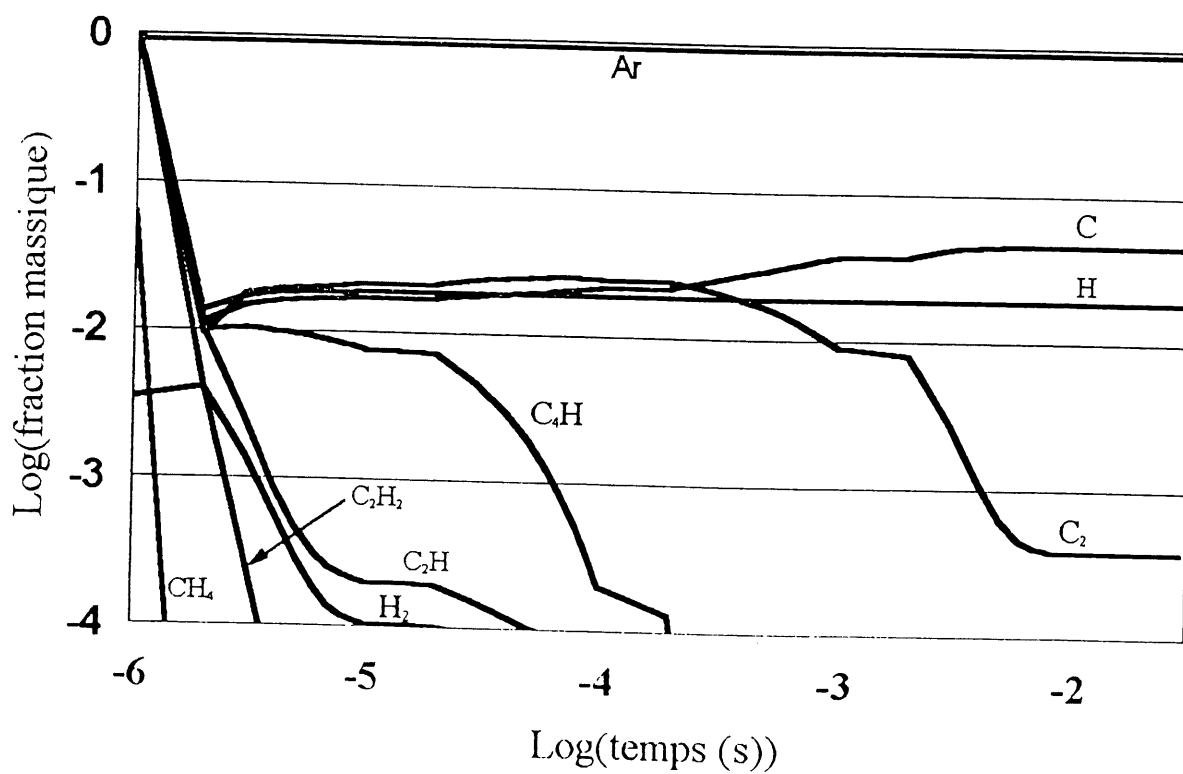


Figure 3.14 : Cinétique de la pyrolyse du méthane
6000 K, 120 lpm Ar, 20 lpm CH₄, 10 lpm H₂, 1 atm

partir des C_2H_2 , C_4H et C_2H qui consomme le plus de temps puisque les autres composés ont tous disparus après 10 μs .

La présence d'hydrogène dans l'écoulement d'entrée n'affecte pas la cinétique du système pour les concentrations étudiées. L'hydrogène contenu dans l'effluent est tellement dilué qu'il n'affecte pas le temps de stabilisation. Par contre, d'autres simulations effectuées par Bergeron et coll. (1997) ont déjà démontré un effet catalytique de l'hydrogène à plus haute concentration. Par exemple, à 3 000 K, avec 10 % molaire d'hydrogène et 10 % de méthane, le temps de stabilisation pour le système réactionnel est 10 fois plus court lorsqu'il y a présence d'hydrogène (0.1 ms comparativement à 1 ms).

3.2.2 Concentrations finales

La figure 3.5 montre qu'à 2 000 K la disparition du méthane suit une courbe exponentielle tout comme celles représentant l'apparition des autres composés. Avec de l'hydrogène dans l'écoulement d'entrée (figure 3.6), sa concentration finale se situe à un peu plus de 0.001 % massique pour un rendement de décomposition de 99.2 %. La concentration finale en éthyne est de 4.8 % massique alors que celle de l'hydrogène moléculaire est de 1.5 % massique. Les autres hydrocarbures légers sont à des concentrations inférieures à 0.0001 % molaire. Seuls le diéthyne et le radical diéthyne se retrouvent à une des concentrations supérieures à cette limite avec respectivement 0.24 % massique et 0.018 % massique.

À 5 000 K (figure 3.12), avec de l'hydrogène dans l'écoulement d'entrée, les concentration finales en hydrogène moléculaire et élémentaire sont respectivement 0.037 % massique et 1.9 % massique. Les hydrocarbures légers se retrouvent tous à des concentration inférieures à 10^{-3} % massique. Pour ce qui est du carbone gazeux, sa concentration totale finale est de 4.6 % massique pour un rendement en carbone de 74 %.

La présence d'hydrogène n'affecte pas significativement les concentrations de carbone gazeux à l'équilibre. En fait les différences observées sont de moins de 10 % sur les fractions massiques.

Le même phénomène est observé sur les concentrations à l'équilibre des autres composés. Les différences relatives deviennent importantes que pour des fractions massiques très faibles (moins de 0.001 %) et alors c'est la différence absolue qui devient négligeable. Évidemment les concentrations finales d'hydrogène moléculaire et élémentaire sont augmentées par la présence d'hydrogène à l'entrée. Lorsque la température augmente l'effet de l'hydrogène devient tout à fait nul. À 5 000 K par exemple, il semble que l'hydrogène injecté au système se transforme directement en hydrogène élémentaire qui est une espèce stable à cette température. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de l'étude thermodynamique puisque cette dernière montrait qu'au-delà de 2 000 K, l'hydrogène n'avait pas d'influence significative sur les concentrations à l'équilibre des autres espèces. Quant aux concentrations à plus basse température, elles ne sont pas suffisamment fiables pour qu'il vaille la peine de s'y attarder. C'est que les réactions contenues dans le modèle n'incluent que les composés normalement formés lors de la pyrolyse du méthane à haute température. Ce qui fait qu'on ne retrouve pas dans le modèle des composés tels que les polyaromatiques qui ne sont formés qu'à des températures sous les 2 000 K.

3.2.3 Comparaison avec l'équilibre

D'abord si on compare les espèces présentes à une concentration de plus de 0.01 % on remarque qu'elles sont sensiblement les mêmes pour les deux approches. Pour ce qui est des concentrations à l'équilibre, elles sont assez semblables, particulièrement lorsqu'on compare les résultats fournis par la thermodynamique sans formation de carbone solide à 2 000 K. Ainsi, à cette température, la concentration prévue pour le méthane est de 0.0178 % selon l'approche cinétique (avec hydrogène dans l'écoulement d'entrée) et de 0.0190 % pour les mêmes conditions selon la thermodynamique. Lorsqu'il n'y a pas d'hydrogène dans l'écoulement d'entrée cette concentration devient 0.0115 % selon la thermodynamique et 0.0113 % selon la cinétique. Les écarts entre les concentrations d'hydrogène atomique, d'hydrogène moléculaire et d'éthyne sont du même ordre.

Lorsqu'on augmente la température à plus de 3 000 K, l'écart entre les résultats thermodynamiques générés avec et sans formation de carbone solide s'amenuise alors que la cohérence entre les résultats cinétiques et thermodynamiques demeure excellente pour

l'hydrogène atomique et moléculaire et le méthane. Les concentrations de carbone gazeux et d'éthyne montrent quant à elles des écarts relatifs appréciables à 4 000 K. Par exemple, la concentration prévue en éthyne est de 0.565 % selon la cinétique et de 0.205 % selon la thermodynamique. Le carbone gazeux est estimé à 2.9 % par la cinétique et 1.7 % par la thermodynamique. À 5 000 K les concentrations en carbone gazeux sont de 4.35 % par la cinétique et de 3.9 % par la thermodynamique. Les concentrations d'éthyne sont négligeables peu importe l'approche. Par contre les concentrations des espèces près du carbone gazeux telles le C_2H et C_4H sont plus élevées selon la thermodynamique. En général on peut donc dire que les approches cinétique et thermodynamique sont cohérentes. Cette cohérence renforce le sentiment de confiance à l'égard des valeurs qu'elles proposent.

3.3 Conclusion sur l'étude théorique

Le temps de stabilisation est de moins d'une seconde pour des températures de plus de 2 000 K. Il descend à 1 ms à 3 000 K. L'ajout d'hydrogène n'a pas d'influence sur les concentrations à l'équilibre au-delà de 2 000 K. La thermodynamique montre qu'au-dessous de cette température critique, l'hydrogène inhibe la formation de polyaromatiques et de polyéthynes qui sont les précurseurs du carbone. L'idéal serait d'avoir un réacteur permettant un temps de séjour d'une seconde dans une zone de 1 900 K et d'éviter d'ajouter de l'hydrogène dans la zone réactionnelle.

Dans toutes les simulations, thermodynamiques ou cinétiques, l'écoulement traité contenait du méthane et non du gaz naturel. Il est difficile de trouver un modèle réactionnel pour la pyrolyse du gaz naturel. Un compromis serait de combiner les réactions des mécanismes de pyrolyse de différents hydrocarbures légers. Pour ce qui est des simulations thermodynamiques, il sera facile dans une étape ultérieure d'ajouter au nombre des composés présent dans le mélange réactionnel les différentes espèces du gaz naturel (C_3H_8 , C_2H_6 , O_2 , C_2H_4 , S, N). Pour le moment, les hydrocarbures légers sont considérés comme des molécules formées en cours de réaction et non pas comme des composants initiaux du mélange réactionnel. Ces composés, moins stables que le méthane à haute température, se dissocieront plus rapidement pour former des radicaux actifs pouvant catalyser les réactions subséquentes augmentant la vitesse de réaction globale.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- Bergeron, E., Lavoie, M., Boulos, M. I., Proulx, P., Soucy, G. (1997) *Traitement thermique du gaz naturel par plasma inductif pour la production de noir de carbone à haute valeur ajoutée : essais préliminaires*, rapport interne présenté au CTGN (David Elkaïm), Sherbrooke.
- Bergeron, É. (1995) *Étude du traitement thermique de déchets liquides dans un réacteur à plasma inductif*, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec.
- Chase, M W., Crunutt, J. L., Prophet, R. A., McDonald, R. A., Syverud A. N. (1985) *JANAF Thermochemical Tables*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 14
- Chen C. -J., Back, M. H., Back, R. A. *Industrial and laboratory pyrolyses*, L. F. Albright and B. L. Crynes eds, ACS Symposium series, Vol. 32, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 1-16.
- Duff, R. E., Bauer, S. H. (1962) *Equilibrium composition of the C/H system at elevated temperature*, Journal of chemical physics, Vol. 36, no 7, p. 1754 - 1767.
- Holmen, A., Olsvik, O., Rokstad, O. A. (1995) *Pyrolysis of natural gas : chemistry and process concepts*, Fuel Processing Technology, vol. 42, p. 249 - 267.
- JANAF Thermochemical Tables, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standard, second edition, NSRDS-NBS 37, 1971.
- Laflamme, Claude (1988) *Production de composés aromatiques à partir du gaz naturel, utilisant un réacteur à plasma*, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec.
- Lantagne, G., Marcos, B., et Cayrol, B. (1988) *Computation of complex equilibrium by non-linear optimization*, rapport soumis au Département de génie chimique, Université de Sherbrooke, Québec.
- TRC Thermodynamic Tables Hydrocarbons, Project 44 (1976) The Testas A & M University System Station, Vol. VIII,
- Yu, B. Y., Girshick, S. L. (1994) *Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasma*, Journal of applied physics, American Institute of Physics, p. 3914 - 3923.

4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les essais expérimentaux se sont divisés en deux séries distinctes correspondant chacune à un montage expérimental différent. Les premiers essais ont constitué la première itération d'étude du procédé. Elles ont servis à concevoir un nouveau réacteur qui a été utilisé pour la seconde série d'essais représentant une première phase d'optimisation.

4.1 Résumé des essais préliminaires

Les premiers essais avaient pour but de vérifier la faisabilité de la réaction de même que d'évaluer les rendements possibles et les caractéristiques du produit solide recueilli selon différents paramètres. Ces paramètres étant la puissance, la pression, le type d'injection : radiale et axiale, la présence d'un garnissage dans la chambre de réaction, le débit de méthane et l'ajout d'un gaz porteur. L'étude de ces conditions expérimentales s'est faite dans le cadre d'une étude paramétrique.

4.1.1 Montage expérimental

Le premier montage comprend trois parties principales, soit la source de plasma (torche et générateur) qui est zone de génération du plasma, le réacteur, qui est la zone de mélange et de décomposition du méthane et le filtre, qui est la zone de récolte du produit solide.

- Torche à plasma

Le plasma est généré par une torche à plasma inductif PL-50 de Tekna fonctionnant à une fréquence de 3 MHz. Le gaz plasmagène est l'argon alors que le gaz de gainage est un mélange argon-hydrogène. Une esquisse du montage expérimental apparaît à la figure 1.6.

- Chambre de réaction

Le réacteur est un cylindre métallique de 520 mm de hauteur et d'environ 120 mm de diamètre. Les parois de même que les brides sont refroidies à l'eau. De plus, il est pourvu d'un réfractaire de graphite. Le diamètre interne du réfractaire, qui forme la chambre de réaction, est de 80 mm. Ce dernier contribue à la formation d'une zone de haute température favorisant la décomposition du méthane. Le méthane est injecté au sommet du réacteur selon deux modes possibles, soit le mode axial et le mode radial. C'est par des brides d'injection trouées faisant le joint entre la torche et la zone réactionnelle qu'on peut introduire le méthane radialement. Le mode axial implique l'utilisation d'une sonde refroidie à l'eau qui traverse la zone de génération du plasma libérant la matière première à la jonction de la torche et du réacteur à la hauteur de la spire la plus basse de la torche.

- Filtre

L'effluent gazeux chargé de particules de carbone s'échappe du réacteur par un conduit étroit d'environ 1 décimètre pour s'engouffrer dans le filtre. Il s'agit d'un réservoir métallique refroidie à l'eau contenant trois éléments filtrant de métal poreux de 10 microns.

4.1.2 Procédure expérimentale

Dans l'ensemble les expériences préliminaires ont toutes été effectuées selon le même protocole. C'est-à-dire qu'après avoir démarré le plasma et fixé les différents débit de gaz, la pression est ajusté à 600 torr et la puissance à 25 kW. Le préchauffage du graphite dure environ quinze minutes. C'est le temps nécessaire à la stabilisation des températures de l'eau des systèmes de refroidissement. Après le préchauffage, l'injection du méthane débute. Les mesures des températures et des débits des différents systèmes de refroidissement sont prises régulièrement ce qui permet d'établir la répartition de l'énergie fournie au système. Les conditions expérimentales standards sont les suivantes :

Puissance : 25 kW

Pression : 500 - 600 torr

Gaz plasmagène : 30 slpm argon

Gaz de gainage : 90 slpm argon / 9 slpm hydrogène

Gaz de procédé : 10 slpm

4.1.3 Principaux résultats

- Analyse chimique

La méthode d'analyse des gaz n'étant qu'à un stade élémentaire au moment des essais préliminaires, elle n'a servi qu'à déterminer qu'on pouvait obtenir un rendement de décomposition du méthane de 100 % à 10 slpm. La caractérisation des autres gaz a été reportée à la phase II. Des paramètres étudiés, celui ayant le plus d'influence sur le rendement en carbone est le type d'injection. Le rendement massique en carbone atteint, lorsqu'on injecte radialement, près de 55 % massique alors que l'injection radiale n'a jamais permis d'atteindre plus de 20 % massique à 25 kW. Pour ce qui est des autres paramètres étudiés, une baisse de production a été remarquée lors de l'augmentation du débit de méthane de 10 slpm à 15 slpm, également lors de l'utilisation d'une restriction à l'entrée de la chambre de réaction et lors d'une diminution de pression du système. À l'opposé, une augmentation de puissance et l'utilisation de l'injection axiale a pour effet d'augmenter la production de noir de carbone. De ces fluctuations, la seule vraiment significative est celle observée entre les modes d'injection radial et axial.

Ces résultats portent à croire que le méthane injecté radialement ne parvient pas à atteindre le centre du plasma et demeure dans les zones froides périphériques. L'injection axiale force le méthane à traverser une zone chaude directement au centre du réacteur. Cela expliquerait les meilleures performances de ce type d'injection.

La faible efficacité des transferts de masse et d'énergie de même que le court temps de résidence à l'intérieur de la chambre de réaction sont une base d'explication pour le fait qu'on n'ait pas pu

dépasser 55 % comme rendement en carbone. Le calcul du nombre de Reynolds (N_{Re}) est un moyen simple d'estimer l'efficacité des transferts à l'intérieur de la chambre de réaction.

$$N_{Re} = \rho v d / \mu \quad (4.1)$$

Le N_{Re} exprime le ratio entre les forces d'inertie dues au débit et les forces visqueuses. Un N_{Re} inférieur à 2 200 indique un régime laminaire où l'écoulement est composé de couches juxtaposées formant un profil de vitesses établi ne favorisant pas les échanges entre les différentes couches. À l'inverse, lorsque N_{Re} est supérieur à 10 000 (en comptant une zone de transition entre 2 500 et 10 000), l'écoulement est turbulent, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de couche stratifiée et que les échanges radiaux sont favorisés. Le calcul du N_{Re} implique la connaissance de la température afin de déterminer les propriétés de l'écoulement. Cette température est inconnue pour les essais préliminaires. Il apparaît probable qu'elle se situe entre 1 000 et 2 000 K en moyenne. Le calcul a donc été fait pour cette plage de température. Pour le réacteur de la phase I, en supposant une décomposition totale des 10 slpm de méthane en carbone et hydrogène, on arrive à un écoulement contenant 29 slpm d'hydrogène et 120 slpm d'argon ayant les propriétés suivantes, tirées des tables de l'appendice de Boulos (1994) :

à 1 000 K :	à 1 500 K :	à 2 000 K :
$\mu = 5.515E-05 \text{ kg/m.s}$	$\mu = 7.154E-05 \text{ kg/m.s}$	$\mu = 8.727E-05 \text{ kg/m.s}$
$\rho = 3.941E-01 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 2.627E-01 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1.969E-01 \text{ kg/m}^3$
$v = 1.81 \text{ m/s}$	$v = 2.72 \text{ m/s}$	$v = 3.63 \text{ m/s}$

En prenant le diamètre du réfractaire de graphite de 0.08 m, on arrive à des N_{Re} de 1 037 (1 000 K), 799 (1 500 K) et 655 (2 000 K). On arrive donc pour des températures de plus de 1 000 K à des régimes laminaires retardant les échanges de chaleur et les transferts massiques dans l'écoulement.

Maintenant, si on regarde le temps de séjour à l'intérieur de la chambre de réaction, en supposant que le débit de 10 slpm de méthane se décompose à parts égales en éthyne / hydrogène et carbone / hydrogène, avec 30 slpm d'argon dans le gaz central et un mélange 90 slpm argon / 9 slpm hydrogène dans le gaz de gainage, on arrive à un effluent composé de 120 slpm d'argon, 26.5 slpm d'hydrogène et 2.5 slpm d'éthyne. Cette façon de faire suppose qu'il n'y a pas de rétrécissement de la zone réactionnelle dû à l'encrassement et que le carbone solide formé au cours de la réaction a un volume négligeable. Les masses volumiques de l'argon et de l'hydrogène peuvent être extraites directement des tables de l'appendice de Boulos (1994) alors que celles de l'éthyne peuvent être calculées par l'équation des gaz parfaits (760 torr).

Masse volumique de l'argon :

1 000 K : 0.4867 kg/m^3

1 500 K : 0.3245 kg/m^3

2 000 K : 0.2434 kg/m^3

Masse volumique de l'hydrogène :

1 000 K : 0.0243 kg/m^3

1 500 K : 0.0162 kg/m^3

2 000 K : 0.0121 kg/m^3

Masse volumique de l'éthyne :

1 000 K : 0.3413 kg/m^3

1 500 K : 0.2275 kg/m^3

2 000 K : 0.1706 kg/m^3

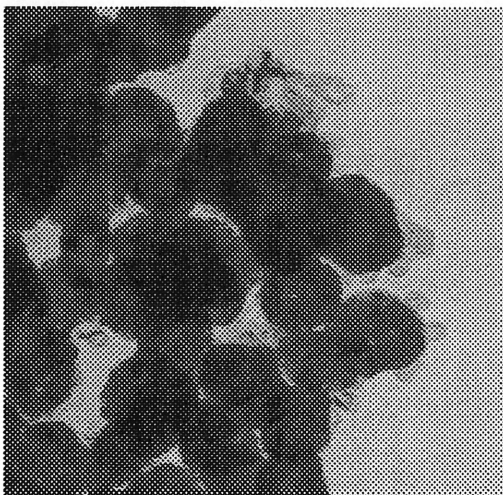
À partir de ces données, on arrive à un temps de résidence de 0.28 s (1 000 K), 0.18 s (1 500 K) et 0.14 s (2 000 K). Ces résultats sont inférieurs à ceux calculés à partir des simulation cinétiques où il apparaît que pour moins de 1 800 K, le temps pour atteindre l'équilibre est de plus d'une seconde. Il est donc normal de ne pas obtenir un rendement de 100 % en carbone.

- Analyse énergétique

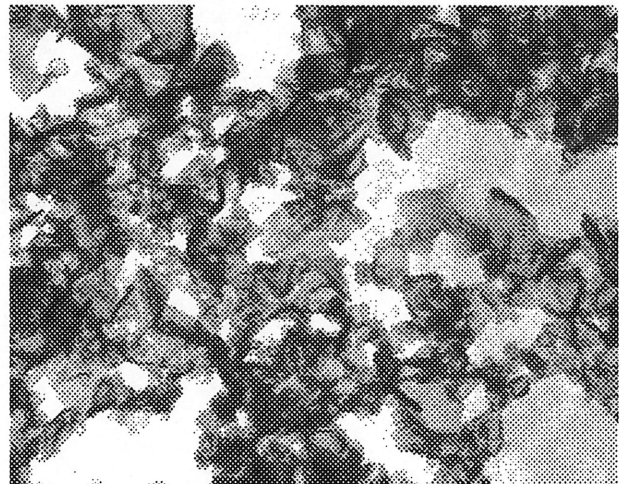
Les bilans d'énergie faits sur le système d'eau de refroidissement permettent de déterminer que près de 45 % de l'énergie allait à la torche, 35 % au réacteur, 8 % à l'enveloppe du filtre, 5 % à la sonde, 5 % à la bobine et 2 % à la "cap tank". Ces chiffres sont peu affectés par les variations dans les conditions expérimentales. L'énergie spécifique est de 0.10 kWh/g de carbone produit. Ce chiffre se compare avantageusement aux 0.16 kWh/g et 0.13 kWh/g obtenus respectivement par les équipes du CNRS-IMP (Fulcheri 1995) et d'ÉDF (selon leur demande de brevet) alors qu'il est supérieur aux procédés établis tels le procédé fournaise avec 0.03 kWh/g.

- Analyse particulaire

Deux variables sont mesurées pour caractériser la phase solide, soit la surface spécifique et la taille des particules. La taille des particules est déterminée à l'aide de photographies prises au microscope électronique à transmission (MET) selon la norme ASTM D 1765. Tel que l'illustre la figure 4.1, l'injection axiale forme des billes sphériques de 10 à 50 nm alors que les particules formées par l'injection radiale sont plutôt plates avec une surface irrégulière légèrement plus grosse que celles des particules sphériques.



(a)



(b)

Figure 4.1 : Échantillons de carbone formés par injection axiale (a) et radiale (b).

On remarque que l'endroit de récupération est important. Le microscope électronique à transmission démontre qu'il y a plus de sphères que de particules en plaquettes sur les parois des éléments filtrant que dans l'échangeur. Cette particularité sera regardée plus en détail dans la phase II.

D'un point de vue théorique, il y a trois paramètres d'importance qui gouvernent la taille des particules : la température, le temps de séjour et la pression partielle du nuage de vapeur de l'espèce. Une haute température amènera des particules plus petites. Ainsi de forts gradients thermiques amèneront une disparité dans la taille des particules produites. C'est le profil de température de tout le réacteur et non pas seulement celui de la zone d'injection qui a une influence sur la taille et l'homogénéité des particules formées. Le temps de séjour dans le réacteur influence également la taille des particules tout comme la surface spécifique. Une trempe rapide formera des particules plus petites avec une surface spécifique plus faible alors qu'un temps de séjour plus long fera croître les particules et développer leur porosité.

La technique Brunauer-Emmet-Teller (BET) à un point est utilisée pour déterminer la surface spécifique selon la procédure proposée par le manufacturier de l'appareil apparaissant à l'annexe 1. Les tests de reproductibilité effectués permettent de dire que l'adsorption d'azote par la méthode BET est suffisamment précise pour évaluer la surface spécifique avec une incertitude de 10 %. La surface spécifique est fortement affectée par le type d'injection. Les plaquettes formées par l'injection radiale, bien que paraissant plus grosses, montrent une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ en moyenne lorsque prélevées sur le filtre. Prélevées au même endroit, les particules formées axialement ont une moyenne d'environ $110 \text{ m}^2/\text{g}$. Le fait que de plus grosses particules aient une surface spécifique plus grande laisse croire que ces dernières ont une porosité plus développée. L'augmentation du débit de 10 slpm à 15 slpm (avec l'injection radiale) a eu pour effet de diminuer la surface spécifique à environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour ce qui est des autres paramètres expérimentaux, aucun d'entre eux n'a montré une influence aussi déterminante que le type d'injection. Une analyse plus détaillée de l'ensemble résultats expérimentaux de la phase I est faite par Bergeron et coll. (1997).

4.1.4 Améliorations à envisager suite à la phase I

Le problème majeur rencontré lors des essais est le faible taux de production de noir de carbone et donc la consommation énergétique élevée du système particulièrement pour l'injection radiale. Pour expliquer ce phénomène, trois hypothèses sont avancées : les pertes au réacteur sont importantes ne permettant pas une température assez élevée dans la chambre de réaction, le temps de résidence est trop court et le transfert de chaleur n'est pas efficace entre le plasma et le méthane. Récemment, ce problème a été rencontré également par l'équipe de Fulcheri (1994) lors d'essai avec un réacteur à plasma AC 3-phase avec injection radiale. Ils obtiennent un faible rendement de 50 % qu'ils attribuent à un mauvais mélange du gaz plasmagène et du méthane.

Pour augmenter le mélange à l'intérieur de la zone de réaction, deux essais ont été menés au cours des essais préliminaires avec la présence de garnissage dans l'enceinte réactionnelle. Ce garnissage consistait en des cylindres courts de graphite superposés jusqu'à mi-hauteur du réfractaire. Avec ces chicanes, les deux types d'injection, axiale et radiale ont été utilisés sans que soit notée aucune amélioration. Pour le prochain réacteur, il faudra augmenter le temps de résidence et si possible le NRe à l'intérieur de la chambre réactionnelle. Il serait également intéressant d'avoir un système de filtration pouvant fonctionner en continue de façon à pouvoir voir le comportement du système sur des plus longues périodes de temps.

4.2 Phase II : essais quantitatifs

4.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la deuxième phase expérimentale du projet est légèrement différent de celui utilisé pour la phase I. Les différences majeures sont le volume du réacteur, le système de filtration, la puissance et la fréquence du générateur.

- Torche

Dans le but d'instrumenter le montage, il a été nécessaire de concevoir un système adapté au générateur HF-100. Ce générateur produit moins de bruit électromagnétique et est le seul qui permet l'instrumentation en ligne. De plus, il permet de monter à une puissance supérieure au HF-50 utilisé lors de la première phase. La torche PL-50 a été conservée mais elle a été opérée à une puissance de 70 kW.

- Chambre de réaction

Comme un plus grand débit de méthane devait être traité dans la phase II, la zone réactionnelle a été agrandie de manière à ce que le temps de résidence du gaz à l'intérieur de la zone chaude demeure suffisant pour obtenir un bon rendement en carbone. Le réacteur est muni d'un réfractaire de graphite et ses parois, comme ses brides, sont refroidies à l'eau. De plus une couche de laine de carbone a été ajoutée au réfractaire après l'essai #7 pour améliorer l'isolation thermique.

Également, pour étudier différentes façons d'injecter radialement, la bride d'injection simple qui faisait la jonction entre la torche et la chambre de réaction sur le premier montage a été modifiée pour devenir deux modules d'injection superposés permettant de changer la configuration des orifices d'injection par un machinage simple sur des pièces mobiles. Cette nouvelle configuration permet une grande versatilité pour l'injection radiale puisque non seulement il est possible de varier le nombre des trous d'injection, mais aussi les angles d'injection horizontaux et verticaux, la hauteur de l'injection de même que la combinaison de deux types d'injection radiale durant un essai. Cette dernière a causé des fuites d'eau lors des essais attribuées à une surchauffe locale.

- Système de filtration

Le système de filtration utilisé pour la phase II présente des différences majeures par rapport à celui de la phase I. D'abord un système d'actuateurs permet d'injecter un gaz sous pression au

travers des éléments en cours d'opération de manière à les libérer du gâteau qui les recouvre. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'arrêter le système pour nettoyer les éléments, ce qui permet une opération continue. Les éléments sont faits à partir d'une céramique poreuse pouvant supporter des températures élevées (jusqu'à 800 °C). Il est donc possible de filtrer l'effluent gazeux en continue sans refroidir les parois du filtre. Le modèle du filtre est le Pall 7BBD70002-116.

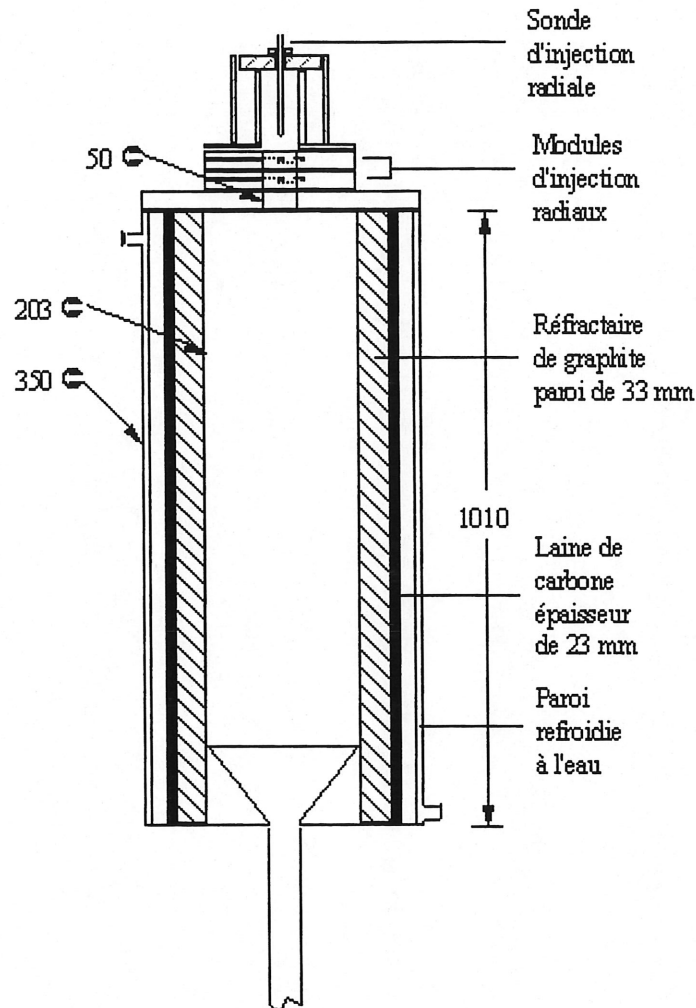


Figure 4.2 : Montage expérimental de la phase II

4.2.3 Méthodologie expérimentale

La méthodologie expérimentale se divise en trois points : le préchauffage, l'injection et le refroidissement/nettoyage.

- Préchauffage

Le préchauffage est l'étape qui sert principalement à réchauffer le bloc graphite à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle. Ainsi lorsque l'injection débute, le méthane trouve une zone chaude qui s'étend sur toute la longueur de réacteur favorisant sa décomposition. Le temps de préchauffage est déterminé par la stabilisation des différentes températures du système de refroidissement et de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur et à l'entrée du filtre. Pour les essais finaux, le préchauffage a duré de 30 à 45 minutes.

- Injection

Une fois le système en état de régime, l'injection de méthane débute. L'injection dure de 30 minutes à une heure selon les essais. Durant l'injection, des mesures chromatographiques de l'effluent gazeux sont prises à intervalles réguliers.

- Refroidissement / nettoyage

L'étape de refroidissement est nécessaire pour éviter que les joints toriques fondent. Le refroidissement dure environ une heure. Le nettoyage peut débiter par la suite. Le nettoyage est l'étape qui permet de recueillir les particules solides formées lors de l'injection. Cette étape se déroule en deux temps. D'abord le noir contenu dans le bac de récupération est transféré dans des sacs de plastiques ou des contenants rigides. Puis le bac est remplacé et une brosse de ramonage est passée tout au long de la tuyauterie. Après quoi du gaz inerte est recirculé dans le système et des impulsions de gaz sont injectées dans le filtre pour enlever le gâteau temporaire. Finalement, le bac est retiré à nouveau et son contenu est stocké. Les quantités recueillies sont pesées et des échantillons sont extraits pour les analyses de surface spécifique, d'impuretés, de taille et de morphologie de particule. La méthodologie de nettoyage a été modifiée après qu'une grande concentration d'impuretés ait été détectée. L'utilisation d'instruments de nettoyage communs à différents projets étant la cause suspectée, des modifications ont été apportées au bac de récupération de façon à réduire au minimum l'utilisation d'outils. On note aussi qu'il y avait

accumulation de poudre sur les parois du filtre, ce qui réduit le rendement pour la collection des poudres.

4.2.4 Choix des paramètres

Tel que l'ont démontrés les essais de la phase I, le mode d'injection est le principal paramètre affectant à la fois le rendement de la réaction et les caractéristiques des particules produites. Aussi, l'intention d'en venir au développement d'un procédé économiquement viable force l'étude du comportement du système à des grands débits. Ce sont donc principalement ces deux paramètres qui ont fait l'objet des essais finaux : le mode d'injection et le débit de méthane.

- Injection

Il y a deux façons générales d'injecter le méthane à l'intérieur de la zone de haute température, soient radialement et axialement. À l'intérieur de ces modes généraux, il y a des configurations différentes qui peuvent être regardées de façon à optimiser le rendement en carbone et atteindre des propriétés intéressantes pour le noir produit. Pour l'injection radiale, trois différentes configurations des trous d'injection ont été testées.

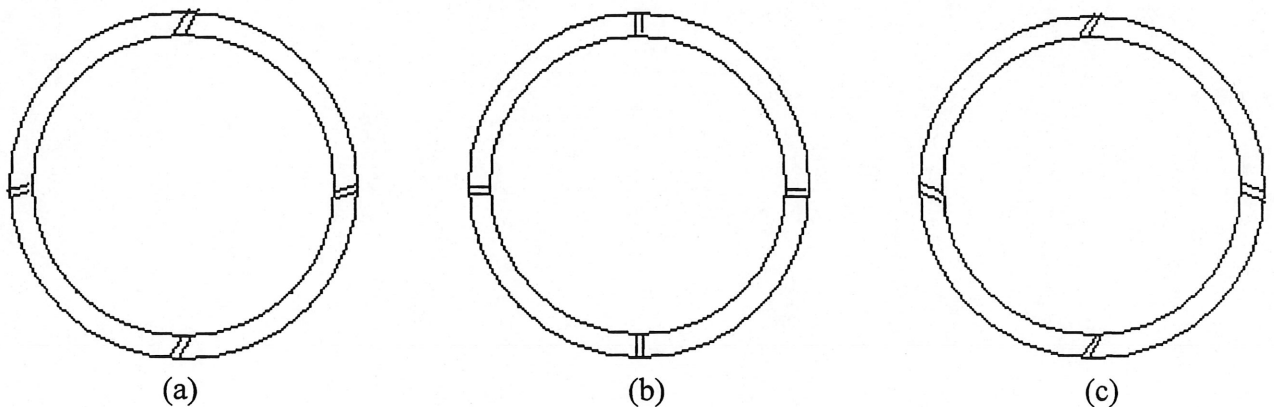


Figure 4.3 : Modules d'injection radiale : (a) anti-tangentielle, (b) standard et (c) tangentielle

Pour ce qui est de l'injection radiale, deux différentes conceptions de sondes ont été essayées. La longueur de la sonde de même que sa position dans la torche sont demeurées constantes de

manière à avoir la sortie au niveau de la plus basse des spires de la bobine d'induction. Le débit de méthane a également été varié. Le but étant de voir l'effet du débit sur les propriétés des particules de même que sur le rendement en carbone et le taux de décomposition du méthane. Dans un premier temps, les différentes configurations d'injection ont été testées avec 10 slpm puis 20 slpm de méthane. Puis le débit a été augmenté à 50 slpm stp et 80 slpm stp avec un nombre limité de conditions d'injection, soit axial standard, radial anti-tangentielle et une combinaison des deux.

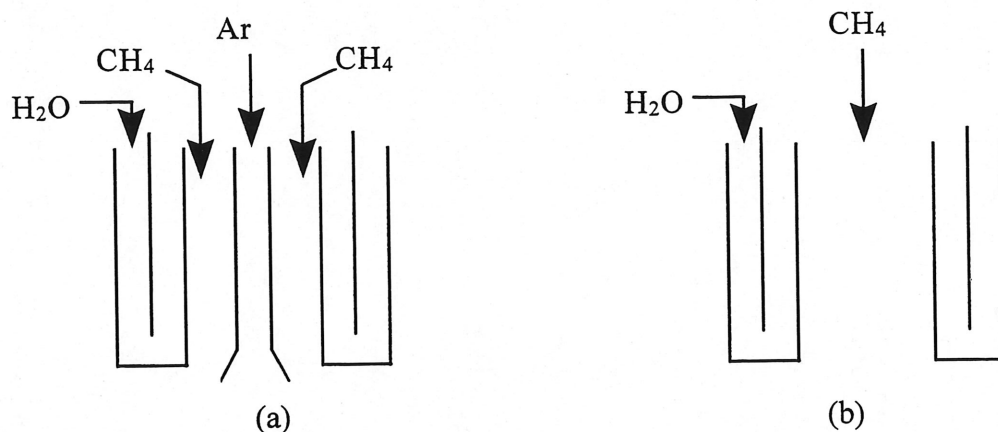


Figure 4.4 : Sondes d'injection axiale : (a) parapluie et (b) standard

Les conditions standards d'opération étaient les suivantes :

Puissance : 70 kW

Pression : 550 torr

Gaz plasmagène : 25 slpm argon

Gaz de gainage : 90 slpm argon / 9 slpm hydrogène ¹

Gaz de sonde : 5 slpm argon

Le tableau 4.1 énumère les essais retenus pour fin d'analyse. Cette liste n'est pas une revue exhaustive des essais complétés. C'est-à-dire que quelques essais (#1 à #7) ont été faits préalablement avec le réacteur. Ces premiers essais avaient pour but de bâtir le gâteau permanent sur les éléments du filtre de même que de faire une évaluation préliminaire des performances du

¹À l'exception de l'expérience #17 où le débit d'hydrogène est nul

système. Au cours des essais préparatoires, les différentes configurations pour les injections autant axiales que radiales ont été essayées. Il a été remarqué que les parois externe et interne de la sonde axiale parapluie avaient tendance à se souder ensemble, réduisant la surface de sortie du gaz. La diminution de la surface de sortie, déjà considérablement réduite, a eu pour effet d'augmenter la vitesse du jet affectant le rendement en carbone. Après 3 essais (#3, #4 et #5) avec cette sonde aboutissant au même résultat, il a été décidé de suspendre son utilisation.

TABLEAU 4.1 : LISTE DES ESSAIS RETENUS

Expérience	Type d'injection	Débit (slpm)
8	Axial	20
9	Radial standard	20
10	Radial tangentiel	20
13	Radial anti-tangentiel	20
14	Radial duo tangentiel / anti-tangentiel	10/10
16	Axial ¹	20
17	Axial ²	20
18	Mixte axial/ radial anti-tangentiel	10/10
32	Axial	50
33	Axial	80
34	Axial (répétition)	50
35	Radial anti-tangentiel	50
36	Mixte axial / radial anti-tangentiel	25/25

¹ Préchauffage plus long

² Méthane dans le gaz de gainage (2.5 slpm)

Suite aux premières expériences, certaines modifications ont été apportées, dont l'ajout d'une couche isolante de laine de carbone autour du réfractaire de graphite de même que le débranchement d'un circuit d'eau de refroidissement à la sortie de la chambre de réaction.

4.3 Méthode d'analyse de l'effluent gazeux

La connaissance de la composition de l'effluent gazeux est utile pour déterminer le rendement de la réaction et la répartition des sous-produits de la pyrolyse. Pour ce faire, un chromatographe en phase gazeuse a été utilisé.

4.3.1 Chromatographie : Principe de base

La chromatographie en phase gazeuse s'effectue en deux opérations : la séparation et la détection. La séparation chromatographique fonctionne sur une différence dans le temps de rétention d'un gaz dans une colonne garnie. L'effluent à analyser est injecté à l'aide d'un gaz porteur dans une colonne maintenue à une température constante, où il sera fractionné. Le choix du garnissage, de la température et de la longueur de la colonne se fait selon la nature des produits que l'on désire séparer. Ainsi les différents gaz de l'effluent arrivent à un temps caractéristique au détecteur, ce qui permet de les identifier.

La détection est l'étape qui permet de quantifier les fractions. Dans le cadre du projet, un détecteur à conductivité thermique a été utilisé. Il est pourvu de deux thermistances et fonctionne selon une différence de conductivité thermique entre le gaz échantillonné et un gaz de référence. C'est-à-dire que le détecteur alterne rapidement entre le jet échantillonné et le gaz de référence et il réagit lorsqu'il constate une différence dans la conductivité thermique entre les deux. Selon que la conductivité thermique est supérieure ou inférieure au gaz de référence, le pic sera négatif ou positif. Pour obtenir des résultats cohérents, il est nécessaire que tous les pics soient de même polarité. L'utilisation d'un gaz ayant une très haute conductivité thermique, un mélange hélium / hydrogène par exemple, permet d'éviter ce phénomène, par contre l'utilisation d'un tel gaz diminue substantiellement la sensibilité du détecteur sur l'hydrogène. Or pour le projet, la détection de l'hydrogène est un élément clé. Il est donc préférable de varier la polarité du détecteur durant l'analyse de façon à ce qu'il ait toujours les pics de même signe.

La réponse du détecteur est un pic dont l'aire dépend à la fois de la quantité du gaz détecté et de sa nature. Pour procéder à des analyses quantitatives, il est nécessaire de calibrer avec des gaz étalons de différentes concentrations couvrant la plage attendues. Les étalons ont été fabriqués au laboratoire en injectant dans une bouteille sous vide les gaz en proportions voulus. Des bouteilles contenant de l'éthylène, de l'hydrogène, du méthane et de l'argon étaient reliées à une bouteille d'échantillonnage elle-même reliée à une pompe à vide et à une jauge à pression MKS PDR-C-1B ayant une précision au dixième de torr. Une fois un vide d'environ 90 torr établi dans la bouteille d'échantillonnage (après avoir purgé quelques fois à l'argon), il était possible de mesurer la quantité ajoutée de chacun des gaz en mesurant la hausse de pression dans la bouteille. Afin de minimiser l'écart à la loi des gaz parfaits, la pression dans la bouteille n'a jamais dépassé 1000 torr. Il a été assumé que les 90 torr résiduels étaient constitués uniquement d'argon. Cette pratique ne mène qu'à une erreur négligeable d'au plus 0.1 % (en considérant trois purges à l'argon entre 100 et 1000 torr). Le calibrage a été fait pour des concentrations molaires d'hydrogène entre 15 et 50 %, de méthane entre 1 et 3 % et d'éthylène entre 2 et 5 %. L'erreur sur les essais de calibrage se situe à l'intérieur de 10 %. Des essais d'étalonnage ont été refaits à mi-parcours sans que ne soit observée une plus grosse erreur.

4.3.2 Appareillage utilisé

Le chromatographe utilisé est le *Hewlett Packard 5880A Gas Chromatograph* muni d'une colonne garnie de type HAYESEP Q de 10 pi de longueur par 1/8 po de diamètre, remplie d'un mélange 10 % de *OV 351 ON CHROMOSORB W HP 80 / 100 mesh*. La colonne du gaz de référence est identique. Les conditions d'opération du chromatographe sont les suivantes :

Débit du gaz vecteur (N₂) : 23 ml/min

Débit des gaz porteur et de référence : 115 ml/min

Température de l'injecteur : 200 °C

Température du détecteur : 150 °C

Température du four : 45 °C

Le chromatographe a été installé en ligne avec le montage expérimental. Les gaz d'échappement passent en continu dans le serpentin d'échantillonnage. À intervalles réguliers, le serpentin bascule, actionné par un actuateur pneumatique, pour se connecter au circuit d'analyse. Au cours de l'analyse, la polarité du détecteur est variée à deux reprises, soit avant et après la détection de l'argon, qui est le seul gaz montrant une conductivité thermique inférieure au mélange de référence à la température du détecteur. Après chacun des changements de polarité, une mise à zéro de la ligne de détection est faite. Parallèlement, des essais ont été effectués en combinant le Chromatographe avec un spectrographe de masse. Ces essais ont été effectués en mode discontinu. Ils ont révélé la présence de traces d'hydrocarbures polyaromatiques. Suite à ces résultats, il n'a pas été jugé nécessaire de poursuivre sur cette voie principalement parce que les analyses gazeuses pouvaient être performées de façon efficace seulement avec le chromatographe.

4.4 Effets des paramètres étudiés

4.4.1 Analyse énergétique

La torche à plasma fournit 70 kW au système. La répartition de cette puissance calculée en mesurant les différents débits d'eau de même que la différence de température entre l'entrée et la sortie de cette eau. Les débits sont mesurés à l'aide de petites turbines alors que les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples. L'équipement de mesure a été calibré avant et après les expériences. Les résultats du calibrage indiquent une erreur négligeable sur les débits et une erreur de moins de 2 % de la lecture pour toutes les températures.

La répartition de l'énergie dans le système demeure constante au cours des essais. En effet les variations observées dépassent rarement les 1 à 2 %. En moyenne, cette répartition est exprimée par la figure 4.5.

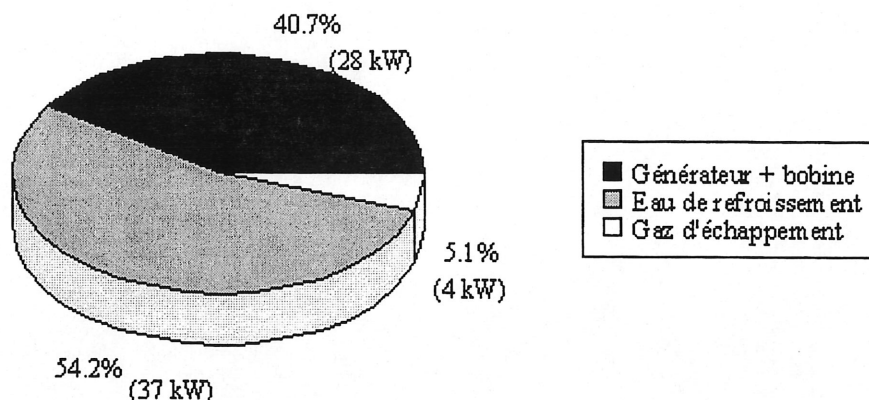


Figure 4.5 : Répartition de l'énergie dans le système

On remarque qu'il y a moins de 6 % de l'énergie qui va vraiment au préchauffage et à la réaction de décomposition de la matière première alors que le générateur, la bobine et les pertes en consomment 40 % et que 54 % se retrouve perdu dans l'eau de refroidissement. Une partie de cette énergie pourrait être récupérée par la réaction en optimisant la configuration du réacteur. En effet, en isolant suffisamment les parois du réacteur, il serait possible d'abandonner le refroidissement à l'eau de certaines parties et ainsi rendre cette énergie disponible à la réaction. La répartition de l'énergie dans le système d'eau de refroidissement est illustrée par la figure 4.6.

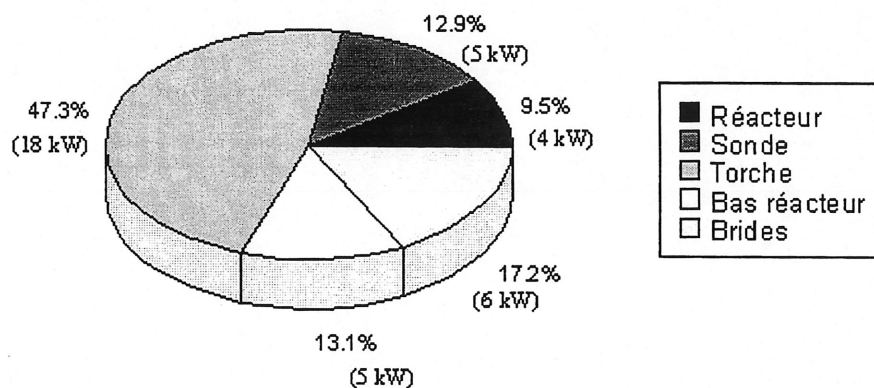


Figure 4.6 : Répartition de l'énergie dans le système d'eau de refroidissement

Les brides, la sonde et la torche devront toujours être refroidies à l'eau, à moins de mesures exceptionnelles, du fait qu'elles se retrouvent en contact direct avec le plasma ; il serait donc très difficile d'en réduire la consommation énergétique. Par contre, il est possible d'isoler la zone réactionnelle suffisamment pour qu'elle ne nécessite aucun refroidissement notamment en utilisant des couches successives de matériaux réfractaires et isolants. Ainsi, il serait possible de récupérer près de 23 % de l'énergie perdue dans l'eau de refroidissement, ce qui correspond à 8.7 kW pour les essais de la phase II. Ainsi on pourrait augmenter l'apport énergétique à la réaction à près 13.8 kW .

Théoriquement, l'énergie nécessaire à la réaction de décomposition du méthane pour former du carbone se calcule comme suit :



En supposant une température de décomposition de 1200 K et en prenant un Cp moyen pour le préchauffage de 300 K - 1 200 K exprimé par la formule suivante, tiré de Smith et Van Ness (1987).

$$\text{Cp}_{\text{mh}} = R * [A + B * T_m + C/3 * (4 * T_m^2 - T_1 * T_2) + D/(T_1 * T_2)] \quad (4.3)$$

$$\Delta H = \text{Cp}_{\text{mh}} * (T_1 - T_2) \quad (4.4)$$

Pour le CH₄, A = 1.702

$$B = 9.081\text{E-}3$$

$$C = -2.164\text{E-}6$$

$$D = 0$$

$$\text{Cp}_{\text{mh}} = 59.44 \text{ J/mol.K}$$

Énergie liée au préchauffage : $59.44 \text{ J/mol.K} * (1\,200 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 53\,496 \text{ J/mol}$

Énergie liée à la réaction : 74 520 J/mol

Énergie totale : 128 016 J/mol

En considérant que 14 kW sont disponibles,

$$14\,000\text{ J/s} / 128\,016\text{ J/mol} = 0.109\text{ mol/s}$$

$$0.109\text{ mol/s} * 12\text{ g/mol} = 1.31\text{ g/s} = 4.7\text{ kg/h}$$

Il serait donc possible de décomposer jusqu'à 146 slpm de méthane avec une puissance de 70 kW en récupérant l'énergie perdue aux parois du réacteur. Il est à noter que ce calcul ne tient pas compte de l'énergie qu'on peut retirer de l'écoulement chaud d'hydrogène. Dans les essais finaux, un rendement en décomposition de près de 90 % a été atteint pour des débits de 50 slpm alors qu'il chute à 50 % pour un débit de 80 slpm. Avec la configuration actuelle du réacteur, le maximum disponible pour la réaction est d'un peu plus de 4 kW. Cette puissance permet de produire au maximum 1.35 kg/h de noir de carbone.

Il est à noter aussi que la production d'éthyne consomme une partie de l'énergie. En effet, une partie du méthane injecté se transforme en éthyne selon la réaction globale :



Selon la procédure développée plus haut pour la formation de carbone solide, adaptée à la formation d'éthyne, on arrive à :

Énergie liée au préchauffage : 53 496 J/mol

Énergie liée à la réaction : 376 520 J/mol

Énergie totale : 430 016 J/mol

Il faut donc trois fois plus d'énergie pour décomposer une mole de méthane en éthyne plutôt qu'en carbone solide. Parallèlement pour des débits jusqu'à 50 slpm le taux de décomposition du méthane est près de 90 % et que tout ce qui n'est pas transformé en carbone forme de l'éthyne. Cela confirme donc que le problème du faible rendement en carbone ne vient pas d'un manque de disponibilité d'énergie puisque l'effluent de sortie contient plus d'enthalpie que s'il n'était composé

exclusivement de carbone et d'hydrogène. Le problème qui subsiste est d'arriver à activer la réaction exothermique de décomposition de l'éthyne.

Aussi à l'analyse énergétique, il faut ajouter la possibilité de récupérer l'énergie contenue dans les gaz chauds de la sortie. En passant par le $C_{p_{mh}}$ tel que décrit par les équations 4.3 et 4.4 avec les données suivantes, tirées de Smith et Van Ness (1987) :

Pour le H_2 , $A = 3.249$

$$B = 0.422E-3$$

$$C = 0$$

$$D = 0.083E-5$$

$$C_{p_{mh}} = 29.84 \text{ J/mol.K}$$

Pour le C_2H_2 , $A = 6.132$

$$B = 1.952E-3$$

$$C = 0$$

$$D = -1.299E-5$$

$$C_{p_{mh}} = 60.15 \text{ J/mol.K}$$

En considérant qu'on filtre à 400 °C et qu'on a un rendement de 50 % en carbone et 50 % en éthyne, on arrive à une récupération de plus de 25 kJ par mole de méthane injecté. Pour un rendement de 100 % en carbone, on arrive à une récupération possible de plus de 22 kJ par mole de méthane. Pour un débit de 50 slpm ça représente 0.83 kW à 100 % en carbone et 0.93 kW avec 50 % en carbone.

4.4.2 Analyse chimique

L'analyse chimique faite à partir de chromatogrammes montre la présence de trois espèces importantes hormis l'argon, soit l'hydrogène, l'éthylène et le méthane. Les bilans molaires globaux sur l'hydrogène faits à partir des analyses chimiques bouclent avec une erreur de moins de 8 % pour tous les essais à 20 slpm alors que pour les essais à plus haut débit, l'erreur se situe sous la barre des 15 %.

Dans le tableau 4.2 comme dans le reste du travail, le rendement en carbone analysé est déduit à partir d'un bilan sur l'hydrogène en prenant pour acquis que les réactions produisant l'hydrogène sont les suivantes :



Donc en faisant un bilan molaire connaissant les quantités de CH_4 , C_2H_2 et H_2 on arrive à déduire la quantité de carbone produite. Le rendement en carbone analysé est calculé en divisant cette quantité par la quantité de carbone injectée sous forme de méthane. Le rendement en carbone récupéré est calculé en divisant la masse recueillie lors du nettoyage par la masse de carbone injectée sous forme de méthane.

La répétition d'une expérience montre une bonne répétitivité des résultats ce qui confirme la validité des résultats.

TABLEAU 4.2 : COMPARAISON DES RÉSULTATS D'UNE EXPÉRIENCE RÉPÉTÉE

Expérience	% massique dans l'effluent de sortie			Rendement en carbone analysé	Rendement en carbone récupéré
	C_2H_2	CH_4	H_2		
#32- Axial 50 slpm	4 %	2 %	3 %	44 %	20 %
#34- Axial 50 slpm (rép.)	4 %	2 %	3 %	42 %	14 %

- Récupération du carbone

Tel qu'expliqué plus haut, il est possible d'obtenir un taux de production de carbone de deux façons différentes. Ces taux de production sont illustrés à la figure 4.7 en fonction des deux principaux paramètres, soient le débit de méthane et le type d'injection.

		Carbone récupéré (g/h)					Carbone analysé (g/h)		
Injection	Axiale	183	317 225	233		Axiale	210	700 680	771
	Mixte	363	373			Mixte	338	684	
	Radiale	91	309			Radiale	247	668	
		20 lpm	50 lpm	80 lpm			20 lpm	50 lpm	80 lpm
		Débit					Débit		

Figure 4.7 : Comparaison des rendements en carbone

On remarque qu'il existe un cas où la quantité de noir récupérée est supérieure à celle analysée alors que cette dernière devrait toujours être supérieure ou égale à la première. Il faut mentionner que des dépôts de carbone ont tendance à se créer entre les éléments du filtre en cours d'opération et que ces dépôts peuvent tenir d'un essai à l'autre. Ainsi il semble qu'une quantité de carbone s'accumule durant un certain nombre d'essais, pour lesquels la quantité analysée est supérieure à la quantité récupérée. Puis le dépôt tombe au cours d'un essai, gonflant la quantité récupérée au-delà de celle analysée. Aussi, il est à noter que le filtre étant neuf au début des essais, une partie du noir de carbone produit a servi à bâtir le gâteau permanent des éléments, faussant la signification de la quantité récupérée. Pour ces raisons, il faut utiliser les taux de rendement calculés à partir de la masse récupérée avec circonspection. À l'inverse, les bilans molaires faits à partir des quantité analysées ont toujours bouclé à l'intérieur d'une marge de 15 %.

Tel que l'illustre la figure 4.7, à débit moyen (50 slpm), les injections axiale, radiale et mixte produisent des résultats similaires (environ 690 g/h). L'injection mixte semble favorable à faible débit (20 slpm) avec une production de 338 g/h comparativement à 210 g/h pour l'injection axiale et 245 g/h pour l'injection radiale. Cela porte à croire que le couplage des deux types d'injection favorise les transferts de masse et d'énergie à l'intérieur de la chambre de réaction à bas débit, favorisant ainsi la décomposition du méthane jusqu'au carbone. Un seul essai a été complété à un haut débit (80 slpm), et c'est avec l'injection axiale. Les résultats montrent une production très légèrement supérieure à celle observée avec un débit de 50 slpm dans les mêmes conditions. Le surplus de méthane ne se transformant pas en carbone mais restant dans sa forme originale.

Le tableau 4.3 montre que le rendement maximum en carbone analysé est obtenu en injectant 20 slpm par deux modules radiaux (52 %) et par l'injection mixte (53 %). Aussi, le rendement analysé augmente de 10 % lorsqu'on passe de 20 slpm à 50 slpm pour les injections axiale, standard et radiale anti-tangentielle. Cette constatation est étonnante dans la mesure où la puissance fournie est demeurée constante alors que nécessairement le traitement d'un plus grand débit de méthane demande une plus grande quantité d'énergie. Cela signifie que lorsqu'on augmente le débit on réussit à favoriser de meilleurs échanges entre le plasma et le méthane et ainsi obtenir un meilleur rendement en décomposition. Il est à noter que la part d'énergie prise par la réaction globale reste relativement faible alors qu'on passe de 2 à 5 % de la puissance totale fournie au système lorsque le débit injecté passe de 20 slpm à 50 slpm.

À 50 slpm, les injections axiale et mixte produisent sensiblement le même rendement alors que l'injection radiale est légèrement supérieure. La production d'éthyne demeure sensiblement constante au travers des différents essais avec 3 à 4 % du débit massique. Pour ce qui est du méthane, il commence à apparaître à 50 slpm avec 1 à 2 % pour devenir important à 80 slpm (11 %). Cela donne des taux de décomposition du méthane supérieures à 80 % pour tous les essais à 50 slpm et supérieures à 94 % pour les essais à 20 slpm. À 80 slpm, le taux de décomposition chute à un peu plus de 50 %.

TABLEAU 4.3 : ANALYSE DE L'EFFLUENT GAZEUX

# Exp.		% massique dans l'effluent gazeux		Rendement carbone		Décomposition du méthane
		C ₂ H ₂	CH ₄	Analysé	Récupéré	
8	Axial 20 slpm	3 %	1 %	33 %	28 %	98 %
16	Axial 20 slpm (préchauffage)	3 %	0 %	39 %	29 %	98 %
9	Radial 20 slpm	3 %	0 %	33 %	17 %	99 %
10	Radial tangentiel 20 slpm	3 %	0 %	32 %	16 %	98 %
13	Radial anti-tangentiel 20 slpm	3 %	1 %	38 %	14 %	94 %
14	Radial duo tangentiel/ anti-tangentiel 20 slpm	3 %	0 %	52 %	20 %	96 %
17	Axial 20 slpm (CH ₄ - gaz de gainage)	3 %	0 %	31 %	21 %	98 %
18	Mixte 20 slpm	3 %	0 %	53 %	56 %	96 %
32	Axial 50 slpm	4 %	2 %	44 %	20 %	89 %
34	Axial 50 slpm (répétition)	4 %	2 %	42 %	14 %	87 %
35	Radial anti-tangentiel 50 slpm	3 %	1 %	48 %	19 %	91 %
36	Mixte 50 slpm	4 %	3 %	43 %	23 %	82 %
33	Axial 80 slpm	4 %	11 %	30 %	9 %	52 %

À 20 slpm, la décomposition est presque complète, mais le rendement en carbone est loin d'être 100 %. On peut s'interroger sur la cause de ce résultat. D'abord, ce n'est pas une question de disponibilité d'énergie puisque dans les meilleurs cas, seulement 4 kW sont allés à la réaction alors qu'il était possible, tel que vu à la section 4.4.1, d'aller en chercher au moins 6 kW de plus.

Il reste deux possibilités : soit le temps de résidence à l'intérieur de la zone réactionnelle n'est pas suffisamment long, soit les transferts d'énergie entre le plasma et le jet de méthane ne sont pas assez efficaces.

La première hypothèse peut être vérifiée en calculant le temps de résidence des gaz dans la chambre de réaction et en le comparant à celui fourni par l'étude cinétique du chapitre 3 comme cela a été fait pour les essais préliminaires. Le réacteur comporte une zone réactionnelle délimitée par le cylindre de graphite ayant un diamètre de 20 cm avec une longueur d'un mètre, pour un volume total de 0.0314 m^3 . En supposant que le débit de 50 slpm de méthane se décompose à parts égales en éthyne / hydrogène et carbone / hydrogène, avec 30 slpm d'argon dans le gaz central et un mélange 90 slpm argon / 9 slpm hydrogène dans le gaz de gainage, on arrive à un effluent composé de 120 slpm d'argon, 96.5 slpm d'hydrogène et 12.5 slpm d'éthyne.

À partir des valeurs présentées plus haut, on arrive à des temps de résidence de 2.2 secondes à 1000 K, 1.5 seconde à 1500 K et 1.1 seconde à 2000 K. Selon l'étude cinétique, à une température supérieure à 1800 K, le temps de stabilisation est de moins d'une seconde. Il était techniquement impossible de mesurer la température de la zone réactionnelle durant les essais. De toute façon, cette température n'aurait eu aucun sens à cause des forts gradients qui doivent exister à l'intérieur de la zone réactionnelle. La température de sortie de l'effluent gazeux a été prise systématiquement à environ 60 cm de la sortie du réacteur. À 50 slpm, cette température se situe aux alentours de 575 K. Pour les deux essais, à ce même même débit, où la température de surface de la paroi externe du tuyau de sortie du réacteur a été mesurée, les résultats ont été similaires, 850 K avant l'injection après quoi elle baisse jusqu'à un peu plus de 650 K à l'extinction du plasma. Ces chiffres portent à croire qu'il est possible que la température à l'intérieur de la zone est insuffisante pour que le temps de stabilisation soit inférieure à la seconde. Ainsi les échanges avec les parois refroidies à l'eau seraient responsables de ces basses températures. C'est-à-dire qu'il existerait des forts gradients thermiques principalement causés par des parois froides ou le méthane s'écoulerait sans traverser toutes les étapes de décomposition, produisant du même coup l'éthyne détecté. Le problème revient donc au transfert d'énergie dans

la zone réactionnelle où se trouvent des zones de très hautes températures au centre produisant le carbone alors que la périphérie est plutôt froide, produisant l'éthyne par trempe.

Comme pour la phase I, on peut évaluer la qualité des échanges en calculant le N_{Re} . Il peut être calculé à deux endroits, soit à la zone d'injection où le diamètre est réduit (0.05 m) et dans la chambre de réaction (0.2 m). L'injection de 80 slpm de méthane devrait donner le plus haut N_{Re} puisque c'est celui ayant un plus haut débit, donc le plus de force d'inertie. Ainsi, si le calcul à partir de ce débit montre un écoulement laminaire, il en sera de même pour les débits plus petits. En négligeant la présence de méthane et d'éthyne, on arrive à un écoulement composé de 120 slpm d'argon et 169 slpm d'hydrogène ayant les propriétés suivantes :

à 1 000 K :	à 1 500 K :	à 2 000 K :
$\mu = 4.608E-05 \text{ kg/m.s}$	$\mu = 6.154E-05 \text{ kg/m.s}$	$\mu = 7.619E-05 \text{ kg/m.s}$
$\rho = 2.085E-01 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1.389E-01 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 1.041E-01 \text{ kg/m}^3$
$v = 9.34 \text{ m/s}$	$v = 14.02 \text{ m/s}$	$v = 18.70 \text{ m/s}$

À partir de ces données, tirées des tables présentées à l'appendice de Boulos (1994), et pour un diamètre de 0.05 m, on arrive à des N_{Re} de 2 040 (1 000 K), 1 527 (1 500 K) et 1 233 (2 000 K). Dans tous ces cas le régime d'écoulement est laminaire, ce qui limite les transferts. En divisant ces résultats par 4 (rapport des diamètres de la chambre de réaction et de la chambre d'injection), on obtient le N_{Re} dans la chambre de réaction. Ainsi, il devient 510 (1 000K), 382 (1 500 K) et 308 (2 000 K). Un N_{Re} si faible signifie des échanges pauvres dans l'écoulement nuisant au rendement de la réaction.

4.4.3 Analyse particulaire

Pour les analyses particulières de la phase II, à la détermination de la surface spécifique, de la taille et la morphologie des particules, s'est ajoutée la caractérisation des impuretés.

- *Morphologie de particules*

Pour la phase II, les différences morphologiques des particules ne sont pas aussi marquées que pour la phase I. Comme pour les essais de la phase I, l'injection radiale standard 20 slpm (essai #9) a produit en majorité des plaquettes. L'injection radiale tangentielle (#10) a permis la formation de quelques plaquettes noyées dans les particules sphériques à 20 slpm.

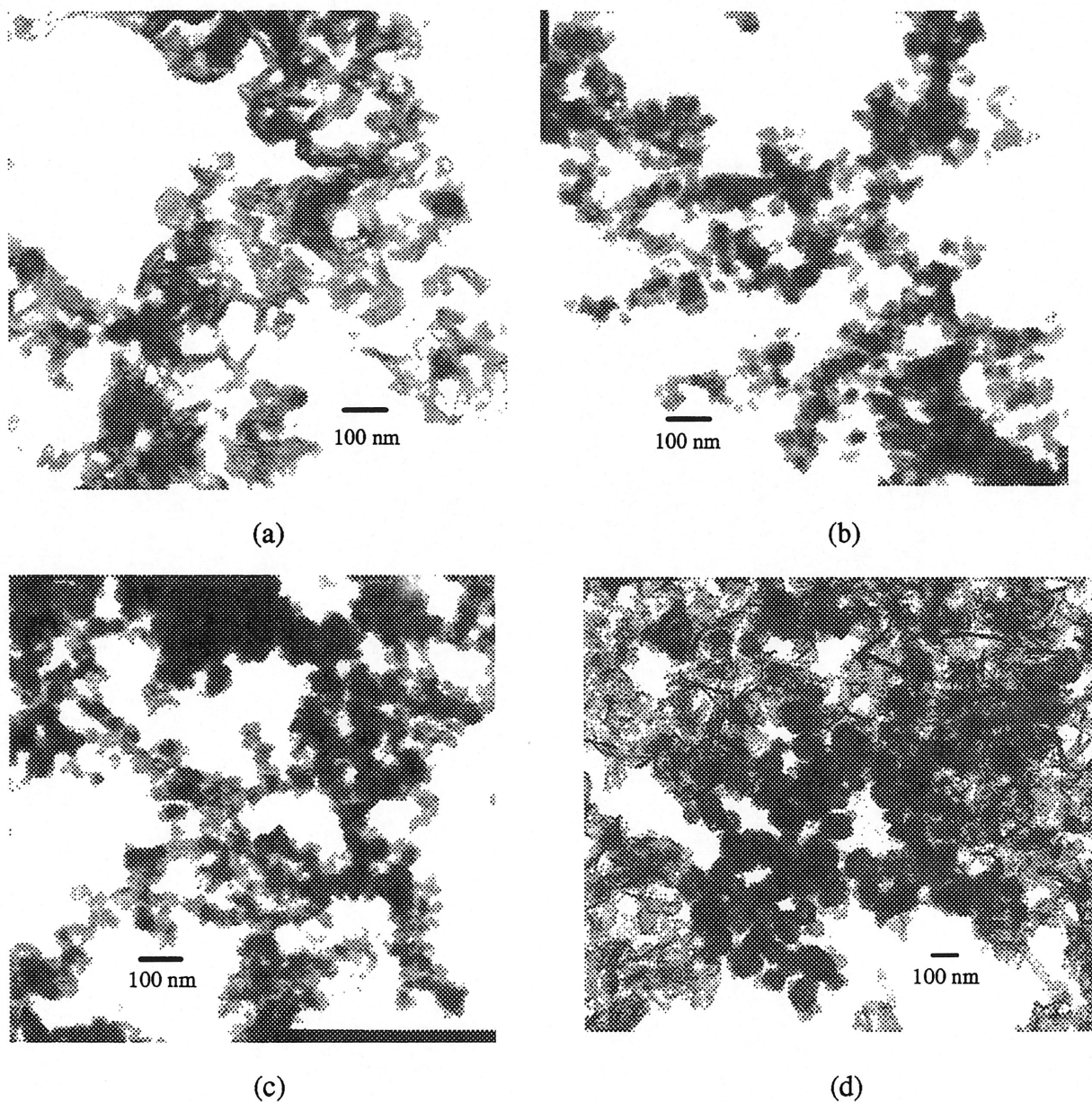


Figure 4.8 Micrographies au MET essai #9 (a), #10 (b), #18(c) et #3 (d)

Pour ce qui est des autres variations sur l'injection radiale, soit radiale anti-tangentielle (#13, #35), radiale deux niveaux (#14) et mixte (#18, #36), elles ont toutes donné des particules sphériques. On explique la formation de plaquette par une recirculation des particules dans les zones chaudes tourbillonnantes du haut du réacteur. Pour que le jet de méthane y soit trappé, il faut qu'il arrive avec une vitesse radiale moyenne de façon à vaincre la viscosité et réussir à y pénétrer sans traverser totalement jusqu'au centre du plasma, où il serait simplement entraîné vers le bas. La grande densité énergétique mène à un processus de croissance planaire comme c'est le cas pour le noir d'éthylène. Également, la faible pression partielle du carbone favorise une croissance laminaire.

Pour ce qui est de l'injection axiale standard, comme pour les essais de la phase I, elle a formé uniquement des particules sphériques peu importe le débit injecté. Un point intéressant est la conformation des particules issues de l'injection avec la sonde axiale parapluie. Bien que cette sonde n'ait été utilisée que lors d'essais préparatoires de la phase II, des échantillons de noir produits par cette sonde ont été recueillis et analysés. Il apparaît que ces échantillons sont majoritairement composés de plaquettes tel que le montre la figure 4.9 d. Ceci est un résultat intéressant puisqu'il laisse entrevoir une façon simple de produire des plaquettes. Il faudrait quand même passer par une étape d'optimisation de la forme et du refroidissement de la sonde afin d'éviter qu'elle ne fonde dans le plasma.

- Taille des particules

La taille des particules n'a du sens que pour les particules sphériques. La morphologie irrégulière des plaquettes empêche une mesure cohérente de sa surface à partir de la taille. La taille des particules sphériques est influencée par le débit d'injection. À 20 slpm, les particules ont un diamètre entre 40 et 80 nm alors que lorsqu'on augmente à 50 slpm, ce diamètre descend entre 20 et 50 nm. La figure 4.9 montre la comparaison entre les particules produites axialement à deux débits de méthane différents.

On peut expliquer la petite taille des particules produites à haut débit par le temps de résidence plus court dans ces conditions. En effet, plus le temps de séjour des particules est long à l'intérieur d'une zone chaude, meilleure sera la croissance de ces particules.

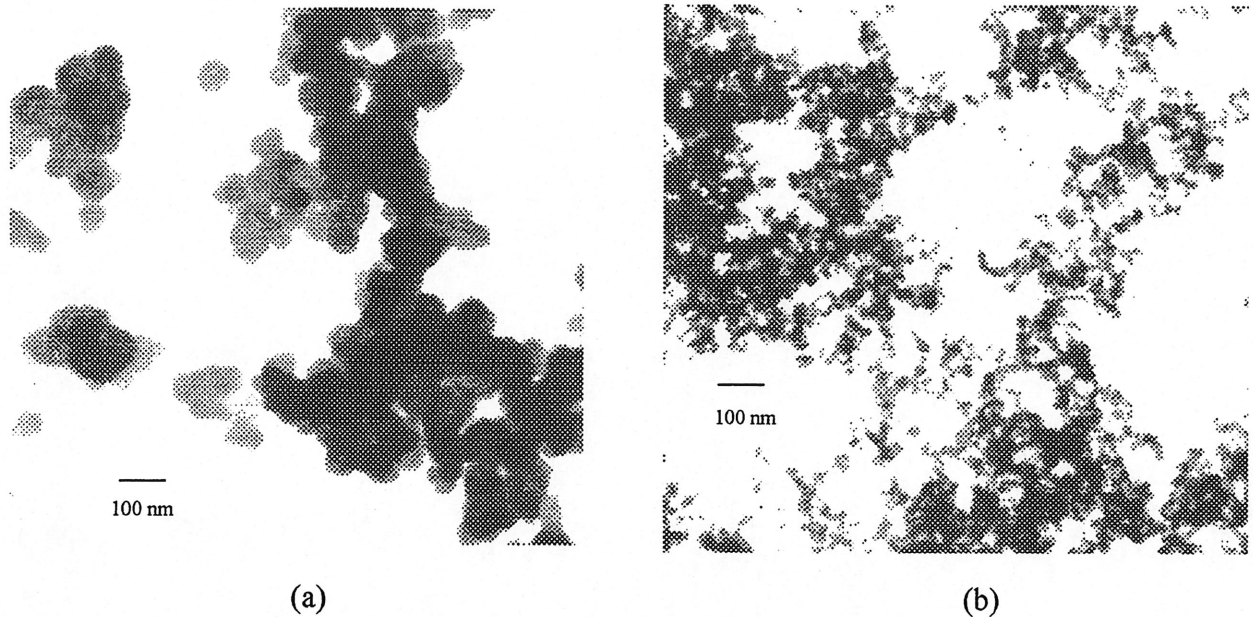


Figure 4.9 Micrographies au MET : injection axiale (a) 20 slpm et (b) 50 slpm

- Surface spécifique

L'analyse de la surface spécifique a été faite sur deux échantillons pris dans le bac de récupération et un pris dans la conduite entre le réacteur et le filtre pour tous les essais. Les résultats de la surface spécifique de la phase II ont confirmé ceux de la phase I à l'effet que les particules sphériques ont une surface spécifique plus petites que les plaquettes. Comme l'indique le tableau 4.4, les essais où ont été remarquées des plaquettes montrent une surface spécifique nettement plus importante.

Il apparaît que la surface spécifique des échantillons pris dans la conduite est essentiellement toujours sous les 100 m²/g, même pour l'injection radiale qui a 200 m²/g au bac. Pour tous les essais à 20 slpm, la surface spécifique des échantillons recueillis dans la conduite est inférieure à celle des échantillons recueillis dans le bac. Cela est cohérent avec les essais préliminaires où on

observait une surface spécifique plus grande des particules recueillies sur les éléments du filtre. Tel que vu au chapitre précédent, les surfaces métalliques peuvent être catalytiques et elles affectent la surface spécifique des particules produites. Ainsi, les éléments filtrants ayant une surface spécifique plus élevée que les parois des conduites, auraient tendance à modifier la morphologie des particules qui y adhèrent. Cela soulève des questions notamment sur les origines de la formation de plaquettes. D'une part il semble évident par les micrographies que seulement les essais #9 et #10 contiennent des plaquettes. Il semble également évident que ces échantillons pris au bac (comme pour les micrographies) montrent une surface spécifique nettement supérieure aux autres échantillons. Des échantillons des essais #9 et #10 pris dans la conduite donne une surface spécifique nettement plus petite qu'au bac et de même ordre de grandeur et même plus petit que des échantillons d'autres essais pris dans la conduite.

On peut expliquer ces résultats d'une part par la plus faible densité des plaquettes qui ferait qu'elles seraient plus enclines à être emportées au bac. D'autre part, il est possible que les plaquette n'adhèrent pas à la surface de la conduite ou n'y reste pas à cause de leur géométrie, ainsi ce qu'on recueille au nettoyage n'est que la partie sphérique formée. Finalement, peut-être la filtration à haute température à une influence déterminante sur la conformation des particules en favorisant le développement de leur réseau poreux. Cette dernière explication seule doit être rejetée puisqu'on aurait observé des plaquettes pour les autres types d'injection. Il semble donc que la présence unique de sphère dans la conduite doit être expliquée par la différence dans les processus de croissance faisant en sorte que les plaquettes se retrouvent au centre du jet et donc ne se déposent pas sur les parois et que leur géométrie plane et leur faible densité feraient en sorte qu'elles soient entraînées plus facilement par le jet gazeux jusqu'au bac de récupération.

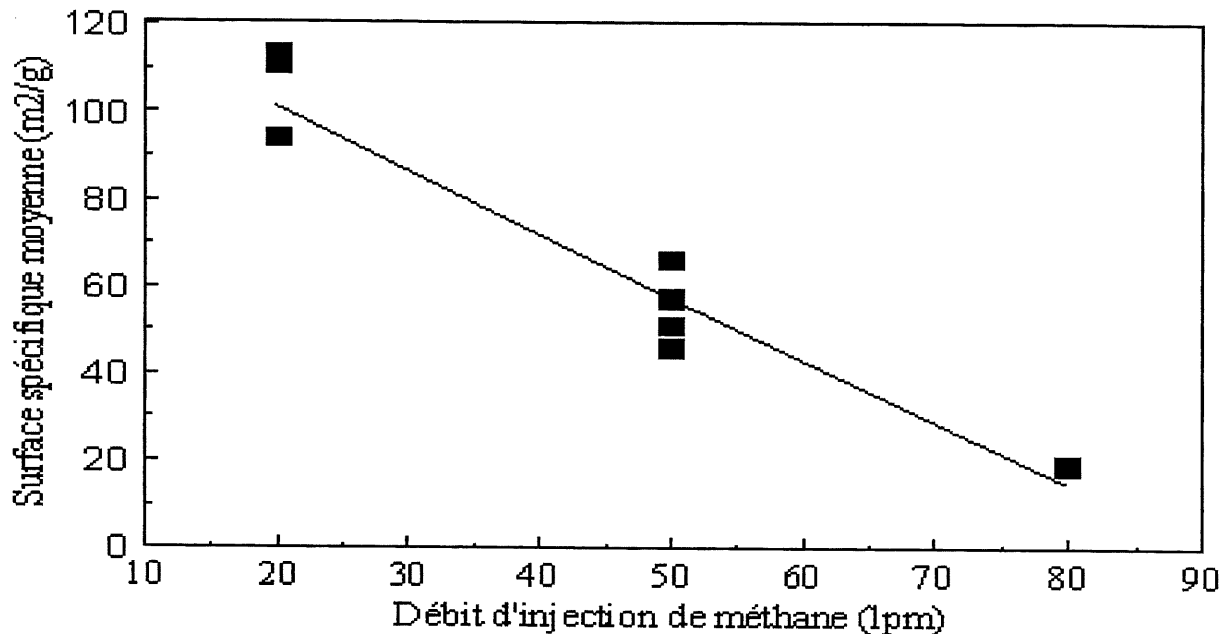
Il semble aussi y avoir un effet du débit sur la relation entre la surface des échantillons pris au bac et dans la conduite. C'est-à-dire que lorsque le débit augmente les variations observée sur la surface spécifique entre les échantillons pris au bac et à la conduite deviennent moins grandes et finissent par se rejoindre entre 50 et 80 lpm.

TABLEAU 4.4 : SURFACE SPÉCIFIQUE DES PARTICULES PRÉLEVÉES DANS LE BAC

		Surface spécifique moyenne (m ² /g)			Morphologie	Taille (nm)
Essai		Bac 1	Bac 2	Conduite		
8	Axial 20 slpm	108	80	78	Sphères	40 - 80
16	Axial 20 slpm (préchauffage)	125	127	71	Sphères	40 - 80
9	Radial 20 slpm	208	193	75	Plaquettes	n/a
10	Radial tangentiel 20 slpm	146	139	53	Sphères et plaquettes	20 - 40
13	Radial anti- tangentiel 20 slpm	109	116	74	Sphères	40 - 80
14	Radial duo tangentiel/ anti- tangentiel 20 slpm	115	106	92	Spheres	20 - 50
17	Axial 20 slpm (CH ₄ - gaz de gainage)	130	140	117	Sphères	20 - 60
18	Mixte 20 slpm	97	91	24	Sphères	40 - 80
32	Axial 50 slpm	62	70	46	Sphères	30 - 60
34	Axial 50 slpm (répétition)	54	47	34	Sphères	40 - 80
35	Radial anti- tangentiel 50 lpm	61	52	58	Sphères	20 - 50
36	Mixte 50 slpm	53	39		Sphères	20 - 50
33	Axial 80 slpm	19	19	35	Sphères	n/d

Les résultats montrent également l'effet important du débit sur la surface spécifique. En effet, tel qu'illustré à la figure 4.10, lorsqu'on augmente le débit, la surface spécifique des particules devient de plus en plus petite. On ne peut expliquer ce phénomène par la taille des particules puisque cette dernière diminue lorsque le débit augmente et que de plus petites particules devraient montrer une plus grande surface spécifique. Il apparaît donc que ce serait la porosité

des particules qui soit en grande partie responsable de la surface des particules. Ainsi, en augmentant le débit d'alimentation, on se trouve à réduire le temps de résidence des particules et ainsi le temps de développement de leur réseau poreux.



- Impuretés

En plus du réfractaire, 5 échantillons ont été analysés en fonction des impuretés qu'ils contiennent, soit les essais #1, #2, #8, #16 et #34. Les résultats ont montré une diminution du taux de contamination en fonction du temps. De plus, une cassure nette s'est produite à partir du moment où la technique de nettoyage a été modifiée. Ainsi, à partir de l'essai #20 le noir recueilli dans le bac de récupération était versé directement dans des sacs de plastiques sans que n'intervienne d'instrument contaminé.

Les 5 analyses ont été faites par la méthode ICP. Les essais #1 et #2 ont été analysés au centre de recherche de Cabot alors que les 3 autres ont été analysés par Mme Anita Lemieux du département de chimie de l'Université de Sherbrooke selon la procédure apparaissant à l'annexe 2.

TABLEAU 4.5 : IMPURETÉS RETROUVÉES DANS LE NOIR DE CARBONE (PPM)

Élément	Bloc de graphite	Essai				
		#1	#2	#8	#16	#34
Al	< 100	1073	239	3,3	<0.5	<0.5
Ca	< 100	99	72	140,7	65,6	9
Cr	---	---	---	6,4	7,6	1,1
Cu	---	---	---	8,3	3,2	0,7
Fe	< 100	2016	666	72,9	139,9	21,6
K	---	27	41	16,9	2,5	<0.5
Mg	< 10	30	18	---	---	---
Mn	---	---	---	1,7	1	<0.5
Na	---	27	41	---	---	---
Ni	< 10	---	---	13,6	13,7	3,1
Pb	---	---	---	2,6	0,8	<0.5
S	---	---	---	52,2	21	<0.5
Si	< 50	1005	232	---	---	---
Ti	< 50	---	---	---	---	---
V	< 50	---	---	---	---	---
Zn	---	---	---	15,1	3,1	<0.5
Total	< 470	13100	2300	333,6	258,5	35,5

Les concentrations élevées de contaminants des premiers essais s'expliquent par le fait que le réacteur en était à ses premières heures de fonctionnement et pouvait contenir encore du fer provenant du machinage et des parois. Aussi, l'utilisation d'instruments de nettoyage ayant servi à d'autres projets a ajouté des polluants tout à fait étrangers au procédé.

Les résultats montrés au tableau 4.5 combinés aux résultats obtenus par Lavoie (1997) sur le même système mais avec l'utilisation de propane comme gaz de procédé, montrent que la concentration d'impuretés s'est stabilisée sous la barre des 100 ppm. Il fallait s'attendre à un

résultat aussi bas puisqu'à l'exception du bloc de graphite, aucune source de pollution n'est vraiment inhérente au procédé. L'impureté majeure est le fer provenant probablement des parois, des brides d'injection et de la conduite joignant le réacteur et le filtre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

- Amouroux, J., Boulouri, K. S. Demande de brevet d'invention français, No d'enregistrement 8406066, Électricité de France. 17 avril 1984.
- Bergeron, E., Lavoie, M., Boulos, M. I., Proulx, P., Soucy, G. (1997) *Traitement thermique du gaz naturel par plasma inductif pour la production de noir de carbone à haute valeur ajoutée : essais préliminaires*, présenté à M. David Elkaïm (CTGN), Sherbrooke.
- Boulos, M. I., Fauchais, P., Pfender, E. (1994) *Thermal plasmas fundamentals & applications*, Plenum press., 452 p.
- Donnet, J.-B., Bansal, R.C., Wang, M.-J. (1993) *Carbon Black*, Marcel Dekker inc. 1993. 461p.
- Fulcheri, L., Flamant, G., Variot, B., Ravary, B., Badie, J. M. (1994) *Characterization of a 3-phase ac plasma reactor for carbon black synthesis from natural gas*, 3rd European Congress on Thermal Plasma Process (abstracts), Aachen (Germany), p. 247-252.
- Fulcheri, L. (1995) *a 3-phase plasma process for carbon black production from methane*, 3rd European Congress on Thermal Plasma Process (Proceedings), Aachen (Germany), p. 525-532.
- Lavoie, M. (1997), *Synthèse de noir de carbone à partir de propane, utilisant un plasma thermique*, mémoire de maîtrise, Département de génie chimique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada , 127 p.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C. (1987) *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Mc Graw - Hill Inc. Fourth edition, 696 p.

5. CONCLUSION/RECOMMANDATIONS

5.1 Conclusion

Les simulations thermodynamiques ont démontré que le carbone est le produit majeur formé pour un système Ar-C-H avec un ratio H/C de 4 jusqu'à près de 3000 K. Il apparaît ainsi que si le temps de résidence est suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint, le rendement en carbone peut atteindre 100 %. Les simulations thermodynamiques ont permis d'estimer le temps de résidence à moins d'une seconde pour des températures de plus de 1 800 K. À 2 000 K, il est à 1 ms.

L'énergie fournie au système est principalement récupérée dans l'eau de refroidissement (54 %) alors que le générateur et la bobine en consomme 41 % et que la réaction consomme 5 %. La répartition de l'énergie est peu affectée par les conditions d'opération. Des circuits d'eau de refroidissement, le plus énergivore est celui de la torche avec 47 %, suivent les brides (17 %), le bas du réacteur (13 %), la sonde (13 %) et le réacteur (10 %). Une meilleure conception permettrait de récupérer la puissance perdue dans les deux parties du réacteur pour un total de 9 kW. Ainsi, 14 kW seraient disponibles pour la réaction, ce qui permettrait un traitement maximal de 146 slpm de méthane qui produiraient 4.7 kg/h avec un rendement de 100 %.

Le rendement de décomposition du méthane injecté est assez bon dans la semble alors qu'il se situe en moyenne à 97 % à 20 slpm et à 87 % à 50 slpm. Ce sont les rendements en carbone qui pourraient être améliorés. Dans l'ensemble, à 20 slpm, le rendement analysé en carbone est dans les alentours de 35 % pour les injections radiales et axiales et plus de 50 % pour l'injection mixte (#17) et le duo radiale (#14). À 50 slpm, le rendement en carbone augmente à près de 45 % alors qu'à 80 slpm il est de 30 %. Le reste du méthane injecté se transforme en éthyne. La prochaine étape sera donc d'arriver à transformer l'éthyne en carbone.

Les essais de la phase II ont démontré qu'il était possible de produire deux variétés de noir de carbone qui se différencient par leur morphologie et leur surface spécifique. Par l'injection

radiale standard, il est possible de former des plaquettes ayant une surface spécifique de 200 m²/g. Les autres injections ont mené à la formation de sphères ayant des diamètres entre 20 et 80 nm avec une surface spécifique entre 20 et 120 m²/g. La surface spécifique vient en grande partie de la porosité qui se forme à la surface des particules. Lorsque le débit est augmenté, les particules deviennent plus petites, entre 20 et 50 nm à 50 slpm par rapport à 40 - 80 nm à 20 slpm, et la surface spécifique diminue, entre 50 et 65 m²/g à 50 lpm comparativement à 100 - 130 m²/g à 20 lpm pour le même type d'injection.

La contamination métallique se situe à moins de 100 ppm à partir de l'essai 20. À ce moment la technique de nettoyage a été modifiée de façon à ne plus utiliser des outils communs à d'autres projets. Les principaux éléments contaminants sont le fer, le calcium et le nickel. Les sources de cette contamination peuvent être le bloc de graphite réfractaire et les parois de la conduites et les brides.

5.2 Recommandations

Les recommandation pour la suite du projet visent surtout à l'amélioration du rendement en carbone relativement faible pour les essais de la phase II. Ainsi il apparaît que les facteurs à améliorer sont la température dans la chambre de réaction et l'efficacité des transferts (en conservant le temps de résidence à plus d'une seconde). Pour améliorer les transferts, comme il est expliqué au chapitre 4, il faudrait augmenter le nombre de Reynolds (N_{Re}). On peut relier N_{Re} directement aux variable contrôlables par l'expression suivante :

$$N_{Re} = (Q\rho)/(\pi\mu d) \quad (5.1)$$

Cette expression simplifiée montre qu'on peut augmenter la turbulence de l'écoulement en jouant sur deux facteurs, le débit d'injection et le diamètre de la chambre de réaction. Les résultats expérimentaux ont montré que l'on ne peut pas augmenter le premier sans voir des conséquences négatives sur les rendements. Alors il serait préférable de diminuer le diamètre de la chambre de

réaction, tout en augmentant la longueur de façon à conserver un temps de résidence au-delà d'une seconde. Il est à noter que pour des raisons pratiques, cette démarche n'est possible qu'en augmentant le débit injecté et probablement la puissance. Cela s'explique par le fait que physiquement la chambre de réaction doit avoir au moins 5 cm de diamètre, ce qui correspond au diamètre de sortie de la torche. Par contre, on a vu que l'augmentation du débit de méthane n'a fait que refroidir localement et diminuer le rendement de décomposition en laissant une grande partie du méthane intacte. Cette mesure ne peut devenir efficace que dans un pilotage à plus haute puissance.

Pour ce qui est de la température dans la chambre de réaction, il serait possible de l'augmenter en l'isolant davantage. Ainsi en superposant des couches d'isolation successives séparées par des couches de gaz, il serait possible d'éliminer le refroidissement à la paroi du réacteur. Ainsi, le premier bloc réfractaire devrait être assez mince et avoir une bonne conductivité thermique étant donnée qu'il sert à répartir l'énergie uniformément tout au long du réacteur. Il devrait être entouré d'une laine de carbone isolante de quelques pouces façon à limiter les transferts de chaleur radiaux. Par la suite deux ou trois autres blocs isolants peuvent être ajoutés pour réduire au maximum les pertes vers la paroi.

Finalement, il serait intéressant d'étudier plus à fond l'effet de la fréquence sur les rendements. Les essais de la phase I et de la phase II ont été menés avec deux générateurs différents opérant à une fréquence propre, soit 3 MHz pour la phase I et 400 kHz pour la phase II. Les conditions expérimentales différentes entre les deux séries ne permettent pas de statuer sur l'effet de la fréquence. Il est cependant possible que cet effet soit significatif.

ANNEXE 1 :
Procédure de mesure de la surface spécifique

Procédure générale de la surface spécifique BET avec le Flowsorb II 2300

Procédure d'étalonnage :

- Remplir une seringue de 1 ml avec du gaz (azote) ;
- Placer l'appareil sur "Short Path" ;
- S'assurer que le support à échantillon est baissé ;
- S'assurer que les débits de gaz sont corrects ;
- Appuyer sur "DET" et "X1" (ou "X10" si la surface spécifique risque d'être supérieure à 1000 m²/g.) ;
- Après équilibre, ajuster le zéro ;
- Appuyer sur "Surface Area" ;
- Appuyer sur "Clear surface area" ;
- Injecter 1 ml de gaz ;
- Après le comptage, ajuster le nombre de calibration à la valeur calculée.

Procédure du test BET à un seul point :

- Changer le porte-échantillon de "DEGAS" à "TEST" ;
- Ajuster le débit du gaz si nécessaire ;
- Ajuster le niveau de l'azote liquide dans la trappe froide "COLD TRAP" ;
- Appuyer sur "DET" ;
- Quand l'indicateur redescend à zéro (0.02 ou moins), appuyer sur "Surface area" ;
- Tremper l'échantillon dans l'azote liquide ;
- Appuyer sur "Clear surface area" ;
- Enlever le contenant d'azote liquide et réchauffer l'échantillon à la température de la pièce en utilisant un contenant d'eau ;
- S'assurer que le débit de gaz est revenu à la normale avant de débiter le comptage ;
- Enregistrer la valeur de désorption d'azote en m².

ANNEXE 2 :
Procédure de caractérisation des impuretés

Procédure ICP (Anita Lemieux, Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke).

- Peser 1 g d'échantillon dans un erlen de 150 mL.
- Ajouter 50 mL HNO₃ (1:1), grade Analar.
- Bouillir jusqu'à 10 mL. (Attention dégagement de CO₂).
- Rincer les parois avec de l'eau.
- Bouillir.
- Transférer dans une fiole de 50 mL.
- Compléter à la jauge avec HNO₃ (1:1).
- Centrifuger (25 min - 40 rpm).
- Analyser le surnageant à l'ICP.

Note : Signal à l'ICP pour le Bore, l'Argent et le Titane en faible quantité.